

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Helle-Mai Piirsoo

Nanostruktuurne kaitsekate alumiiniumsulamile AA6082

Magistritöö (30 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad:

MSc Mairo Merisalu,

PhD Taivo Jõgiaas,

prof. Väino Sammelselg

Kaitsmisele lubatud (.....)

Juhendajad

allkiri, kuupäev

Tartu 2020

Nanostruktuurne kaitsekate alumiiniumsulamile AA6082

Käesolevas töös uuriti nanostruktuurseid katteid, mis valmistati kahes etapis, kombineerides anodeerimist eeltöötlusena ja saadud anoodse oksiidikihi täitmist ja katmist ZrO_2 aatomkihtsadestusega. Katete valmistamisel varieeriti aatomkihtsadestuse pulsiaega ja kasvutemperatuuri. Katete vastupidavust korrosioonile uuriti lineaarse voltamperomeetria meetodil. Kõvadus ja elastsusmoodul määrati nanotäkkimisega. Katteid karakteriseeriti veel skaneeriva elektronmikroskoopia, energiadispersiivse spektroskoopia, libiseva kiire röntgendifraktsiooni ja lainedispersiivse röntgenfluorestsents spektroskoopia meetoditega. Madalamal temperatuuril aatomkihtsadestatud ZrO_2 oli amorfne ning nanostruktuurne katte oli korrosioonikindlam kui kõrgemal temperatuuril saadud tetragonaalse ZrO_2 struktuuriga katted. Lühemate pulssidega valmistatud nanostruktuursed katted olid kõvemad ja suurema elastsusmooduliga kui pikemate pulsside rakendamisel saadud katted.

Märksõnad: Anodeerimine, aatomkihtsadestus, nanotäkkimine, korrosioonikaitse

CERCS kood ja nimetus: T150 – Materjalitehnoloogia; T152 – Komposiitmaterjalid; T153 – Keraamilised materjalid ja -pulbrid; T155 – Pinded ja pinnatehnoloogia; T450 – Metallitehnoloogia, metallurgia, metallitooted; P250 – Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, faasitasakaal; P401 – Elektrokeemia.

Nanostructured protective coating for aluminium alloy AA6082

In this work nanostructured coatings fabricated by anodizing and atomic layer deposition of ZrO_2 were investigated. The pulse times and deposition temperatures were varied. The corrosion resistance of the coatings was determined by linear sweep voltammetry. Hardness and Young's modulus were determined by nanoindentation. In addition, the coatings were characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, grazing incidence XRD and wave dispersive X-ray fluorescence spectroscopy.

ZrO_2 atomic layer deposited at lower temperatures were amorphous and nanostructured coatings were more durable in corrosion tests than coatings with tetragonal ZrO_2 grown at higher deposition temperatures. Nanostructured coatings made using shorter pulse times were harder and with higher Young's modulus than coatings made with longer pulse times.

Keywords: Anodizing, atomic layer deposition, nanoindentation, corrosion

CERCS codes and names: T150 – Material technology; T152 – Composite materials; T153 – Ceramic materials and powders; T155 – Coatings and surface treatment; T450 – Metal technology, metallurgy, metal products; P250 – Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibrium; P401 – Electrochemistry.

Sisukord

1. Kasutatud lühendid ja tähised.....	6
2. Sissejuhatus	7
3. Kirjanduse ülevaade	9
3.1 Alumiiniumsulam AA6082-T6	9
3.2 Anodeerimine	11
3.3 Tsirkooniumoksiid	12
3.4 Aatomkihtsadestuse meetod.....	13
3.4.1 Tsirkooniumoksiidi aatomkihtsadestus	13
3.5 Röntgendifraktsioon analüüs.....	15
3.6 Lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia.....	17
3.7 Elektrokeemilised korrosioonitestid.....	19
3.9 Nanotäkkimine	21
3.10 Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	23
4. Probleemipüstitus	25
5. Eksperimentaalne osa	26
5.1 Katete valmistamine.....	26
5.2 Röntgenfluorestsents-spektroskoopia.....	27
5.3 Röntgendifraktsioon analüüs.....	28
5.4 Nanotäkkimine	28
5.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	28
5.6 Elektrokeemilised korrosioonitestid.....	28
6. Tulemused	30
6.1 Eeltötluse ja anodeerimise mõju sulamile AA6082	30
6.2 Aatomkihtsadestatud ZrO ₂ mõju anodeeritud sulami pinnale.....	38

6.2.1 Zr sisalduse määramine AAO-s.....	38
6.2.2 Nanostruktuursete katete kaitsevõime uurimine.....	41
6.2.3 Nanostruktuursete katete mehaanilised omadused	44
6.2.4 Aatomkihtsadestuse temperatuuri mõju katete kristallilisusele.....	46
7. Tulemuste analüüs	47
7.1 Tööstusliku eeltöötuse mõju sulami pinnale	47
7.2 Tsirkooniumoksiidil põhinevad nanostruktuursete katted	48
7.2.1 Nanostruktuursete katete koostise sõltuvus sünteesi parameetritest	48
7.2.2 Nanostruktuursete katete kaitsevõime	49
8. Kokkuvõte	51
9. Nanostructured protective coating for aluminium alloy AA6082	52
10. Viited.....	53
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	61

1. Kasutatud lühendid ja tähised

AAO	anoodne alumiiniumoksiid – <i>anodic aluminium oxide</i>
ALD	aatomkihtsadestus – <i>atomic layer deposition</i>
CSM	pidev jäikuse mõõtmine – <i>continuous stiffness measurement</i>
CVD	keemiline aurufaasist sadestus – <i>chemical vapour deposition</i>
E	elastsusmoodul, Young'i moodul
E_{alg} , $E_{lõpp}$	alg- ja lõpppotentsiaal
EDS	energiadispersiivne elektronsond mikroanalüüs – <i>energy dispersive X-ray microanalysis</i>
E_{korr}	korrosioonipotentsiaal
E_{punkt}	punktkorrosiooni potentsiaal
E_r	taandatud elastsustegur – <i>reduced modulus</i>
FIB	fokuseeritud ioonkiir – <i>focused ion beam</i>
GIXRD	libiseva kiire röntgendifraktsioon – <i>grazing incidence XRD</i>
H	kõvadus
IMÜ	intermetallilised ühendid
I_{korr}/j_{korr}	korrosiooni vool ja voolutihedus
j	voolutihedus
K_c	purunemissitkus
LSV	lineaarne voltamperomeetria – <i>linear sweep voltammetry</i>
OCP	avatud vooluringi potentsiaal – <i>open circuit potential</i>
SEM	skaneeriv elektronmikroskoop(ia) – <i>scanning electron microscopy</i>
T/T_s	temperatuur / sulamistemperatuur
WD-XRF	lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia – <i>wave dispersive x-ray fluorescence spectroscopy</i>
XRD	röntgendifraktsioon – <i>X-ray diffraction</i>
α	lineaarne soojuspaisumistegur
σ_{max} , σ_y	tõmbetugevus, voolamispiir
σ_s	survetugevus

2. Sissejuhatus

Alumiiniumsulamid on laialt kasutusel nende hea mehaanilise tugevuse ja kerge kaalu tõttu [1]. Keskmise tugevusega ning lihtsasti töödeldavad AA6000–seeria sulamid leiavad rakendust mitmetes tööstusharudes [1]. Suurima tõmbetugevusega on uuem sulam AA6082, mida kasutatakse sildade, kraanade, avamere ehitiste ja sõidukite kerede detailides, torustike ja seadme osadena, näiteks kirurgiaseadmetes, kateldes, soojusvahetites, kosmoseaparaatides, mootorites jm [1–14].

Alumiiniumsulamite laialdast rakendamist piirab korrosioon [15–19]. Nende sulamite korrosioonikindluse tõstmiseks kasutakse peamiselt anodeerimist, mille puhul muundatakse elektrokeemilise protsessi käigus sulami pind poorseks alumiiniumoksiidkatteks [20–23]. See tõstab sulami korrosioonikindlust, aga poorse struktuuri tõttu pole anoodne alumiiniumoksiidist (AAO) kate piisavalt tõhus korrosiooni ärahoidmiseks [20–25]. Anodeerimine võib tõsta alumiiniumsulami kõvadust ja kulumiskindlust [20–24]. Sulami AA6082 korrosioonikindluse tõstmiseks on proovitud kasutada polümeerseid ja sool-geel tehnoloogial põhinevaid pinnakatteid [26–27]. Sulami pinna mehaanilisi omadusi on parandatud laser katmise ja plasmaelektrolüütilise oksüdeerimisega (*plasma electrolytic oxidation*) [28–29]. Kui õnnestuks luua mehaaniliselt vastupidavad katted AA6082 sulamile, oleks võimalik neid kasutada autotööstuses, et asendada seal kasutatavad terasdetailid kergsulamist osade vastu, k.a mootoridetailid [30].

Viimastel aastatel on korrosiooni pidurdamiseks proovitud kasutusse võtta aatomkihtsadestatud (ALD) keraamilisi kilesid. Selle meetodiga loodud ühtlane ja defektivaba kile saab moodustada ioonbarjääri, mis takistab korrodeerivate ainete osakestel juurdepääsu metallini, ja kaitseb nii sulamit korrosiooni eest. Samuti on ALD oksiidkiledel ka head mehaanilised omadused, mis võivad tõsta ka detaili kulumiskindlust [31–33].

Aatomkihtsadestuse protsess võimaldab kasvatada kvaliteetseid ja homogeenseid kilesid ka keerulise 3D struktuuriga pindadele, näiteks anodeeritud alumiiniumoksiidi pooridesse [34–42]. Tartu Ülikooli kiletehnoloogia laboris on välja arendatud uudsed nanostruktuursed oksiidkatted, milles on kombineeritud anodeerimisega loodud poorne aluskate, mis seejärel muudetakse ALD abil tihedaks komposiidiks ning mis edasise ALD protsessi käigus saab pindamise funktsionaalse nanokatte erinevatest metalloksiidide õhukestest kiledest moodustatud laminaadi abil [43]. Sellised kaitsekatted tõstavad alumiiniumsulami AA2024 korrosioonikindlust ja võimaldavad tõsta ka katte kõvadust [43–44].

Käesoleva uurimistöö eesmärk on valmistada sarnased nanostruktuursed komposiitkaitsekatted sulamile AA6082 ning uurida, kas ja kuidas on nende abil võimalik tõsta antud sulamist valmistatud detailide korrosioonikindlust ja mehaanilist vastupidavust.

3. Kirjanduse ülevaade

3.1 Alumiiniumsulam AA6082-T6

Seeria AA6000 alumiiniumsulamite põhilised lisandid on räni ja magneesium (Tabel 1). Neil sulamitel on võrreldes teiste alumiiniumsulamitega keskmine tõmbetugevus, mis saavutatakse peamiselt mainitud Mg ja Si lisandite abil, mis moodustavad sulamis intermetallilise ühendi (IMÜ) Mg_2Si . Selle ühendi osakesed koonduvad termotöötamise käigus sulami kristallitide piirpindadele, takistades nii dislokatsioonide liikumist sulami matriksis ja sellega ka plastse deformatsiooni tekkimist (Joonis 1) [1–7]. Lisaks leidub sulamis AA6082 ka teisi intermetalliliste ühendite, näit. $Al_6(Fe,Mn)$ ja $Al(Fe,Mn)Si$ faaside segust moodustunud sisestusi [7–9].

Tabel 1. Alumiiniumsulami AA6082 elementkoostis, massi% [2–3].

Lisand	Si	Mg	Mn	Fe	Cr	Zn	Ti	Cu	Muu
Sisaldus	0,7–1,3	0,6–1,2	0,4–1	<0,5	<0,25	<0,2	<0,1	<0,1	<0,15

Märkus: Al sisaldus võrdub lahutades 100%-st lisandelementide kontsentratsioonide summa.

Sulami termotöötlus T6 sisaldab karastuse ja kunstliku vanandamise protsesse. Sulam kuumutatakse 500 °C juures kuni 1h, karastatakse vees ja vanandatakse 150 – 200 °C juures 5 – 18 h [10–13]. Sulami mehaanilised omadused on välja toodud tabelis 2. Sulamis esineva Mg_2Si faasi kõvadus ja elastsusmoodul on vastavalt 3,4 – 6,8 GPa ja 120 GPa [14].

Tabel 2. Alumiiniumsulami AA6082-T6 füüsikalised omadused [4].

Omadus	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	E (GPa)	H (GPa)	T_s (°C)	α (1/K)
Suurus	250	290	70	0.93	555	24×10^{-6}

Märkus: Tabelis kasutatavate tähistuste seletused on toodud lühendite lehel.

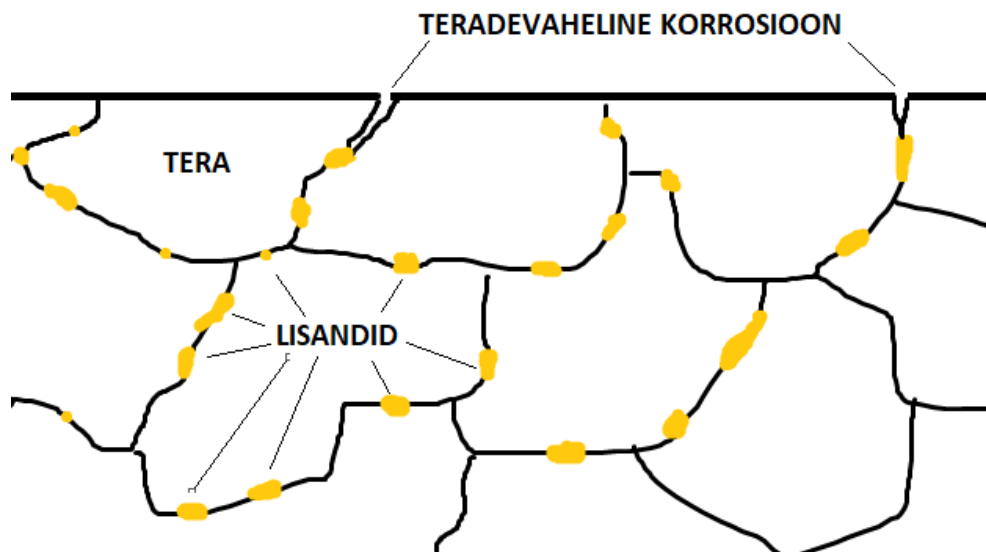
Sulamil AA6082 on suhteliselt hea korrosioonikindlus võrreldes teiste tugevamate alumiiniumsulamitega, nagu näiteks 2000- ja 7000-seeria sulamid, milles esinevad peamiselt lokaalse galvaanilise korrosiooni probleemid. Siiski esineb korrodeeruvates keskkondades ka 6000-seeria sulamites probleeme punkt- ja teradevahelise korrosiooniga [1, 15–19].

Punktkorrosioon on ohtlik korrosiooni vorm, sest seda on algfaasis visuaalselt raske märgata ja hinnata. Punktkorrosioon hakkab kulgema sulami pinnal leiduvates süvendites, milles on suurem positiivsete metalli ionide kontsentratsioon kui ümbritsevas alas. Selle tulemusena muutub

süvend anoodseks, kus korrosiooni kiirus suureneb. Metalli passiivne katoodina käituv pind jääb puhtaks ja auk süveneb ainult pinna all. Seetõttu võib detail koormuse rakendamisel ootamatult puruneda [15–16].

Punktkorrosioon hakkab kulgema ka paikades, kus maatriksist elektrokeemiliselt aktiivsemad või passiivsemad IMÜ osakesed ulatuvad sulami pinnale. Aktiivsem osake hakkab elektrone ära andma, muutub anoodseks ning reageerib keemiliselt kuni lahustub elektrolüüdis. Passiivsem osake muutub katoodseks ning ümbritsev anoodne maatriks lahustub. Kummalgi juhul tekib sulami pinda süvend, millest saab punktkorrosioon edasi areneda [15].

Teradevaheline korrosioon on galvaaniline ja punktkorrosioon, mis kulgeb terade piirpindadel (Joonis 1). Alumiiniummaatriksi ja terade piiril välja sadenenud sisestuste, lisandidest moodustunud IMÜ osakeste, millel on maatriksiga võrreldes erinev elektrokeemiline aktiivsus, vahel toimuvad elektrokeemilised reaktsioonid [15]. Korrosiooni ulatus sõltub sulami koostisest, näiteks tekib teradevaheline korrosioon 6000-seeria sulamites kui lisada sellele suhteliselt väikeses koguses vaske [17–19].



Joonis 1. IMÜ osakesed sulamis terade piiril kunstliku vanandamise järel ja teradevahelise korrosiooni kulgemine [7,15].

3.2 Anodeerimine

Alumiiniumsulamite anodeerimisel muundatakse objekti pinnakiht elektrokeemiliselt poorseks anoodseks alumiiniumoksiidiks. Anodeerimine viiakse läbi sobiva elektrolüüdiga, mis on reeglina vesilahus, anodeerimise vannis, kindlal temperatuuril, kus objektile rakendatakse anoodne ja terasest vannile katoodne potentsiaal [20–23].

Enne anodeerimist tehakse detailile mehaaniline eeltöötlus, nt poleerimine või klaaskuulitamine [24]. Seejärel viiakse läbi pinna keemiline puhastus, kus eemaldatakse pinnalt orgaanilised jäägid (rasvad, õlid, jm mustus), korrosiooniproduktid ja vähendatakse naturaalselt oksiidkihti [20].

AAO koosneb paralleelsetest pooridest, mis on risti alumiinium substraadiga. Pooride diameeter jääb vahemikku 10 – 400 nm ja anoodse kihi paksused 0,01 – 150 µm [22]. Pooride läbimõõt ja katte paksus sõltub anodeerimise tingimustest (elektrolüüt, temperatuur, voolutihedus, aeg, vt. Tabel 3) [20,22]. Sõltuvalt sulamist ja anodeerimisel kasutatud parameetritest on võimalik parandada materjali vastupidavust korrosioonile, tõsta kulumiskindlust, suurendada kõvadust (2 - 20 GPa), parandada määride omadusi ja värvi adhesiooni, elektrilist takistust või muuta lihtsalt detaili välimust (värvi, peegeldus-/hajutamisevõimet jm) [20,23]. Suurema korrosioonikindluse saavutamiseks tuleb poorid sulgeda, et takistada korrodeerivate ainete ligipääsu sulamini. Keetes objekti 15 – 30 min vees konverteeritakse AAO selle pealispinnal, k.a. poorides, alumiiniumoksühüdrosiidiks ($\text{AlO}(\text{OH})$), mille ruumala on suurem kui oksiidikihil ja mis seetõttu sulgeb nanopoorid [20]. Siiski, vesises keskkonnas alumiiniumoksiid ja $\text{AlO}(\text{OH})$ transformeerub aegamööda $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ks, mis vähendab AAO kihi korrosioonikindlust [25].

Tabel 3. Anodeerimise tingimused ja neile vastavate oksiidkatete omadused [20].

Elektrolüüt	T (°C)	Pinge (V)	j (A/dm ²)	Aeg (min)	AAO omadused
Kroomhape (3 - 10%)	32 – 35	< 42	0,1 – 0,3	30 – 40	Korrosioonikindel
Väävelhape (12 - 20%)	20 – 30	< 24	0,6 – 2,4	< 60	Korrosioonikindel, kulumiskindel, hea elektri isolaator
Väävelhape (10 - 20%)*	0 – 10	< 100	2,5 – 3,6	20 – 45	Kõva, paks, kulumiskindel

*Võib olla lisatud oblik-, fosfor-, boor-, sulfosalitsüül-, sulfoftaal- või viinhape

3.3 Tsirkooniumoksiid

Tsirkooniumoksiid (ZrO_2) on heade mehaaniliste omadustega polümorfne keraamiline materjal (Tabel 4), mille tõttu leiab see rakendust meditsiinilise hambaimplantaatidena [45]. Samuti on kasutusel tsirkooniumoksiidil põhinevad nanostruktuursed kaitsekatted, mis parandavad materjalide vastupidavust kulumisele ja hapniku poolt põhjustatud kõrgtemperatuurilisele korrosioonile, näiteks sisepõlemismootorites ja gaasiturbiinides [46–47].

Toatemperatuuril on ZrO_2 monokliinse kristallstruktuuriga. Faasi üleminekud tetragonaalsesse ja kuubilisse faasi toimuvad vastavalt 1170 ja 2370 °C juures. Lisanditega (Y_2O_5 , CeO , CaO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3) on võimalik stabiliseerida tetragonaalset ja kuubilist kristallvõret toatemperatuuril. Need struktuurid on eelistatud oma paremate mehaaniliste omaduste tõttu [48–54].

ZrO_2 võib parandada ka alumiiniumoksiidi mehaanilisi omadusi faasimuutus-tugevdamise mehhanismi abil [55]. Nimelt on 1 μm suurused tetragonaalse struktuuriga ZrO_2 osakesed toatemperatuuril stabiilsed, kui viia need Al_2O_3 maatriksisse. Kui materjali moodustub pingete tõttu mõra, toimub mõra läheduses paiknevates ZrO_2 osakestes faasi üleminek tetragonaalsest monokliinseks ning osakeste ruumala suureneb 3% võrra. Ruumala suurenemine vähendab pingeid mõra otstes, mõranemise kiirus väheneb ja materjali purunemissitkus suureneb [55]. Lisades alumiiniumoksiidi maatriksisse 10 – 30 % ZrO_2 osakesi, on võimalik suurendada materjali tugevust, aga ka sitkust, kõvadust ja kulumiskindlust [56–57].

Tabel 4. Eri ZrO_2 faaside mehaanilised omadused.

Faas	σ_s (GPa)	H (GPa)	K_c ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$)	E (GPa)
Monokliinne	-	8 – 11 [51]	2 – 5 [50–51]	190 – 250 [49–50]
Tetragonaalne	2,4 – 4,8 [52]	12 [53]	7 – 13 [52]	80 – 245 [49,52]
Kuubiline	-	12 [48]	2 [48]	201 – 300 [49]

Märkus: Tabelis kasutatavate tähistuste seletused on toodud lühendite lehel.

3.4 Aatomkihtsadestuse meetod

Aatomkihtsadestus on õhukeste kvaliteetsete materjali kilede aurufaasist sadestamise üks viisidest [34–36]. Sadestamisel toimuvad proovi pinnal iseküllastuvad keemilised reaktsioonid, mistõttu tekib üle kogu pinna ühtlane kiht. Pinnareaktsioonide iseküllastus saavutatakse ALD puhul lähteainete eraldi doseerimisega reaktsiooniruumi, kus need adsorbeeruvad kaetava objekti pinnale ja reageerivad seal olevate radikaalide ja/või aatomitega. ALD erineb keemilise aurufaasist sadestuse (CVD, ing. k. *chemical vapour deposition*) meetodist selle poolest, et viimase puhul täidavad lähteained reaktori samaaegselt ja seetõttu toimub kile kasv pidevas režiimis. ALD puhul seevastu lähteained sisetatakse reaktorisse vaheldumisi pulssidena, mille vahel toimub reaktori puhastus inertgaasiga (nt lämmastik). Puhastuspulsi ajal eemaldatakse reaktorist ja ka objekti pinnalt kõik lähteainete ülejäägid ja gaasilised reaktsiooniproduktid [34–36].

Aatomkihtsadestusega on võimalik ühtlaselt katta ka anoodse alumiiniumoksiidi poore, muutes nii pooride läbimõõtu [37–38]. Nii õnnestus Al_2O_3 ja ZnO kiledega muuta 50 μm pikkuste ja 65 nm läbimõõduga AAO membraani pooride läbimõõtu ühtlaselt, kui lähteainete ja puhastus pulsside pikkused olid mõlemad 30 sekundit [37].

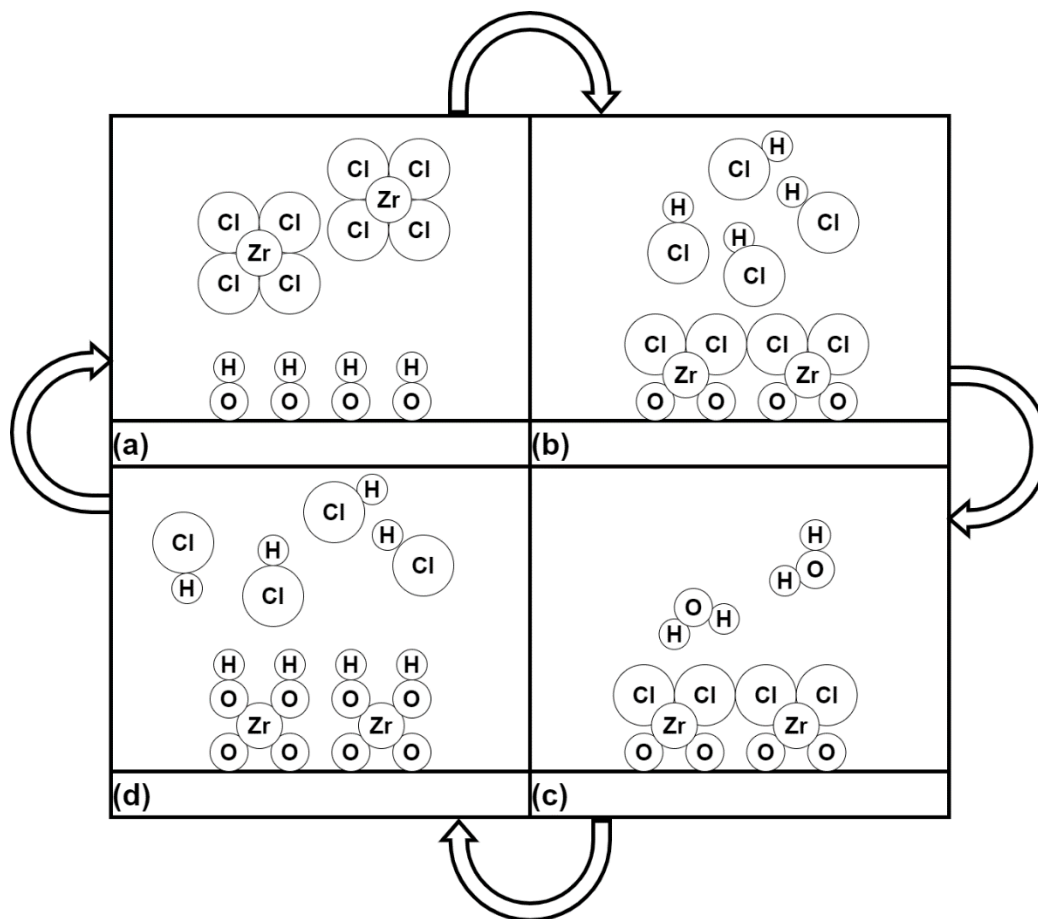
3.4.1 Tsirkooniumoksiidi aatomkihtsadestus

Oksiidide kasvatamisel ALD protsessis toimuvad reaktsioonid pinnal olevatel OH-rühmadel (Joonis 2), mille hulk mõjutab reaktsioonimehhanismi ja kasvukiirust [39–40].

$\text{ZrCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ aatomkihtsadestuse korral on reaktsioonid kiired ja kasvukiirust limiteerib lähteainete transport reaktsioonitsentriteni [40]. Reaktor rõhuga 1 mbar täitub lähteainete auruga vaid 1–2 sekundiga [40]. Seega maksimaalne kasvukiirus, umbes 0,1 nm/tsükliks, saadakse juba pulsiaegadega 2/2/2/2 sekundit siledal alusel (vastavalt $\text{ZrCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ pulsid horisontaalses läbivoolureaktoris) [44].

$\text{ZrCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ aatomkihtsadestust on võimalik läbi viia temperatuurivahemikus 180 – 600°C, mille korral saavutatakse suurim kasvukiirus temperatuuri vahemikus 300 – 325°C [40,42]. Madalatel temperatuuridel (< 300°C) ei kulge reaktsioonid lõpuni ja kasvatatud ZrO_2 kiledes on suhteliselt suur kloori kontsentratsioon (< 10 aatom%). Kõrgematel temperatuuridel, >300°C, sadestatud kiledes väheneb kloori sisaldus alla 1 aatom% [40–42].

Madalatel temperatuuridel sadestatud ZrO_2 kiled on amorfsed, aga temperatuuri tõstmisel, alates 200°C , hakkavad tekkima kristallisatsiooni alged. Tetragonaalne faas tekib $200 - 300^\circ\text{C}$ juures ning kõrgematel temperatuuridel saadakse ka monokliinset faasi [41–42].



Joonis 2. ALD reaktsioonimehhanismi skeem ZrO_2 kasvatamisel lähteainetest $\text{ZrCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ Si-alusele [40]. Esimese pulsi ajal adsorbeeruvad kaks ZrCl_4 molekuli pinnale ja reageerivad kumbki kahe seal oleva OH-rühmaga (a), eraldub neli HCl molekuli, mis puhutakse reaktorist välja (b), pinnal on nüüd kaks ZrCl_2 -radikaali. Teise lähteaine pulsi ajal suunatakse reaktorisse vee molekulid, mis reageerivad pinnal olevate metalli radikaalide kloori aatomitega (c), selle reaktsiooni tagajärel tekib veel neli HCl molekuli, mis puhutakse reaktorist välja ning pinnale jääb neli OH-rühma (d) nagu oli ka algseisus, kuid pinnale tekkis ka kaks ZrO_2 molekuli. Kõrgematel temperatuuridel ($T > 300^\circ\text{C}$) on OH-rühmi pinnal vähem, mistõttu esimesel pulsi ajal eraldub iga metalli aatomi küljest vaid üks kloori aatom ja ülejäänud kolm reageerivad ära vee pulsi ajal [39–40]. Igas sellise tsükli kordamisega kasvab ZrO_2 kile $0,1 \text{ nm}$ võrra paksemaks [42].

3.5 Röntgendifraktsioon analüüs

Röntgendifraktsioon (XRD, ing.k. *X-ray diffraction analysis*) analüüs on mittepurustav meetod materjalide faasilise koostise määramiseks [58–60]. Polükristalliliste materjalide XRD-s kasutatakse tavaliselt kalki monokromaatsset röntgenkiirt, mis hajub kristalli aatomtasanditelt koherentselt. Kuna aatomtasandite kaugused on samas suurusjärgus röntgenkiirtega, tekib interferents eri aatomtasanditelt hajunud kiirte vahel [58].

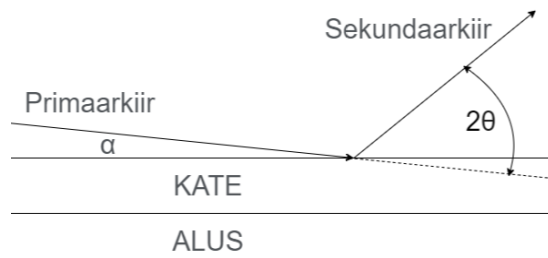
Konstruktiivse interferentsi tingimust kirjeldab Braggi seadus [58–60]:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta, \quad (1)$$

kus n on täisarv, λ on röntgenkiirguse lainepikkus, d on aatomtasandite vaheline kaugus ja θ on Braggi nurk pealelangeva kiire ja aatomtasandi vahel.

Vastavalt Braggi seadusele tekib paralleelsetelt aatomtasanditelt hajunud röntgenkiirte konstruktiivne interferents, kui eri tasanditelt hajunud kiirte käiguvahe on täisarv lainepikkusi. XRD mõõtmistel saadakse difraktogramm - hajunud kiirguse intensiivsuse sõltuvus difraktsiooninurgast (2θ), mille abil, teades samuti kiirguse lainepikkust, saab leida aatomtasandite vahekaugused. Difraktogrammidest on võimalik välja selgitada kristallstruktuuri, ühikraku mõõtmeid, aatomite koordinaadid ühikrakus, aga ka makroskoopilisi suurusi nagu eri faaside sisaldust, soojuspaisumistegurit, kristalliitide orientatsiooni, kristalliitide suuruset, võre deformatsioone jt [58–60].

Libiseva kiire röntgendifraktsioon (GIXRD, ing. k. *grazing incidence XRD*) on meetod proovi pindmiste kihtide (1–1000 nm) struktuuri määramiseks. Antud meetodis langeb primaarne kiir proovile väikse nurga all (α , nurk kiire ja proovi pinna vahel, on alla 5 kraadi) ja mõõdetakse sekundaar-/difrageerunud kiire intensiivsuse sõltuvust difraktsiooninurgast (Joonis 3). Sel juhul satuvad röntgenkiired ainult proovi pindmistesse kihtidesse täieliku välispeegeldumise tõttu ning seetõttu on mõõtmine pinnatundlik. Sügavus, milleni primaarkiired tungivad, sõltub langemisnurgast α [58–60].

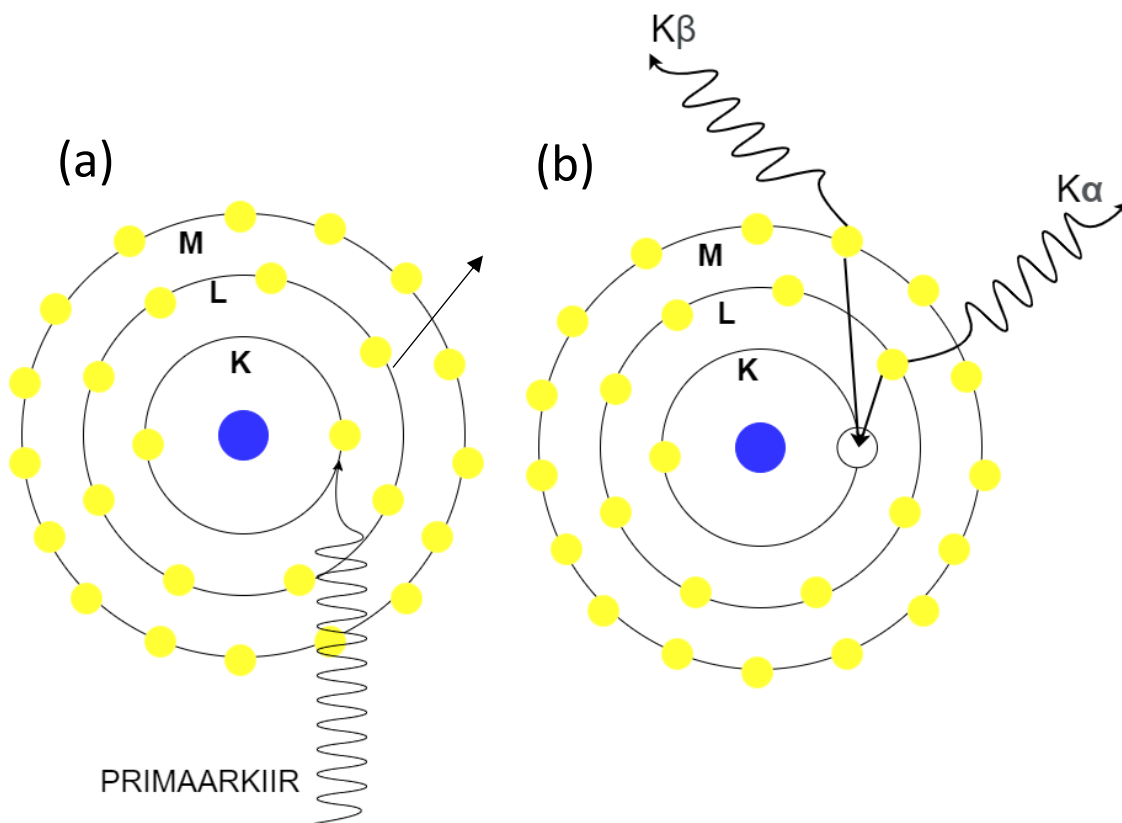


Joonis 3. GIXRD meetodi geomeetria, kus langemisnurk α on fikseeritud ja 2θ on difraktsiooninurk [60].

3.6 Lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia

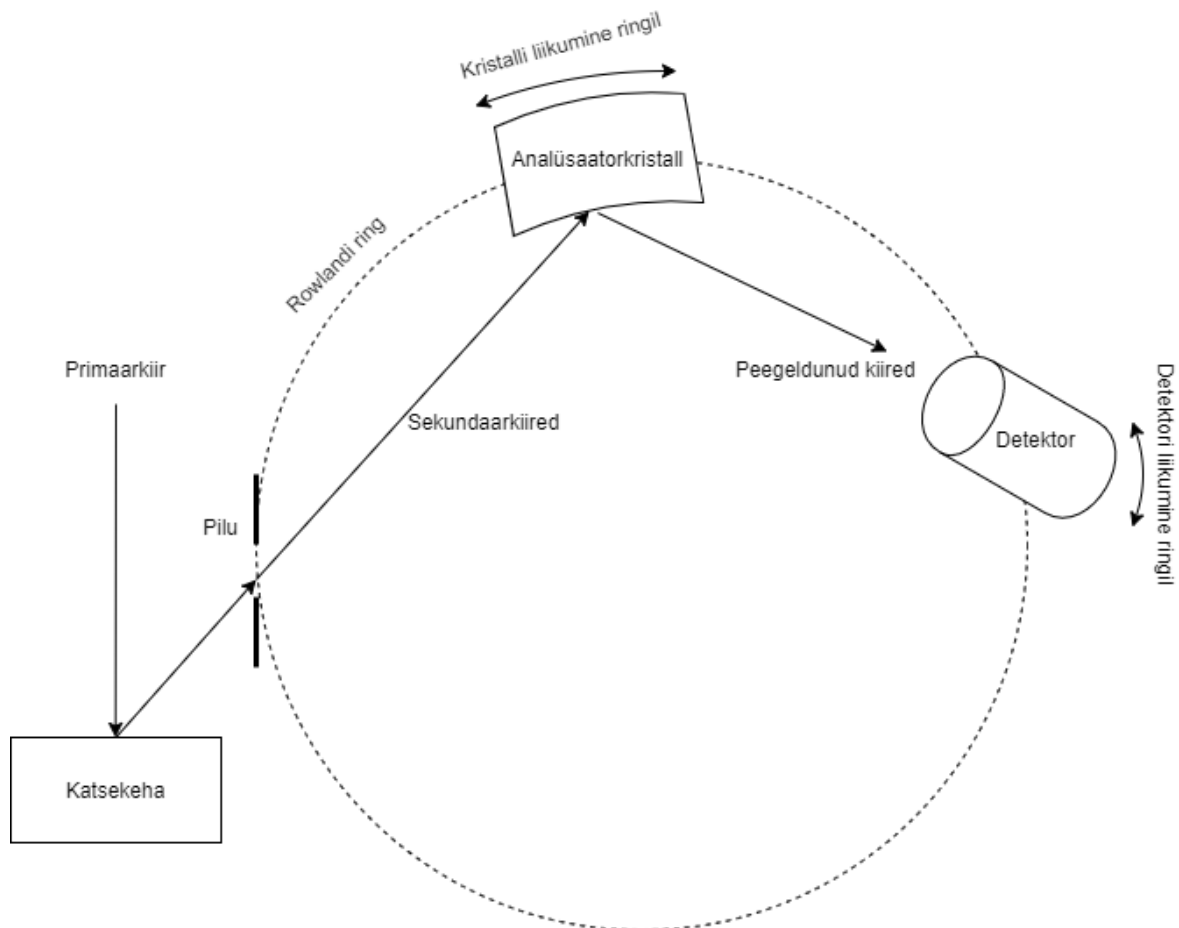
Lainedispersiivne röntgenfluorestsents spektroskoopia (WD-XRF – ing.k. *wavelength dispersive x-ray fluorescence spectroscopy*) on meetod, mis võimaldab määrata materjalide elemendilist koostist. Uuringute jaoks võib materjaliks olla tahkis, vedelik või pulber ning samuti on võimalik määrata ka õhukeste katete või kihtide paksust. Mõõtmine on kiire (mõni minut kuni 1 h) ja mittepurustav [61].

Röntgenfluorestsents mõõtmisel ergastatakse proovi primaarse röntgenkiirgusega, mille allikaks on tavaliselt röntgentoru. Kui ergastamisel eemaldub aatomi sisekihi elektron, siis vabanenud koha täidab mõni väiksema seoseenergiaga elektron, mille tulemusena vabaneb energia karakteristliku röntgenkiirgusena. Ergastamisel võib tekkida vakants erinevatele elektronkihtidele, mille võivad täita mitmed elektronid kõrgematelt tasemetelt (Joonis 4), mistõttu igale elemendile vastab komplekt karakteristlikke röntgenkiirguse jooni spektris [61–63].



Joonis 4. Sisekihi elektroni ergastus primaarse röntgenkiirgusega (a). Võimalikud fluorestsentsi protsessid vaba energianivoo täitmiseks (b) [63].

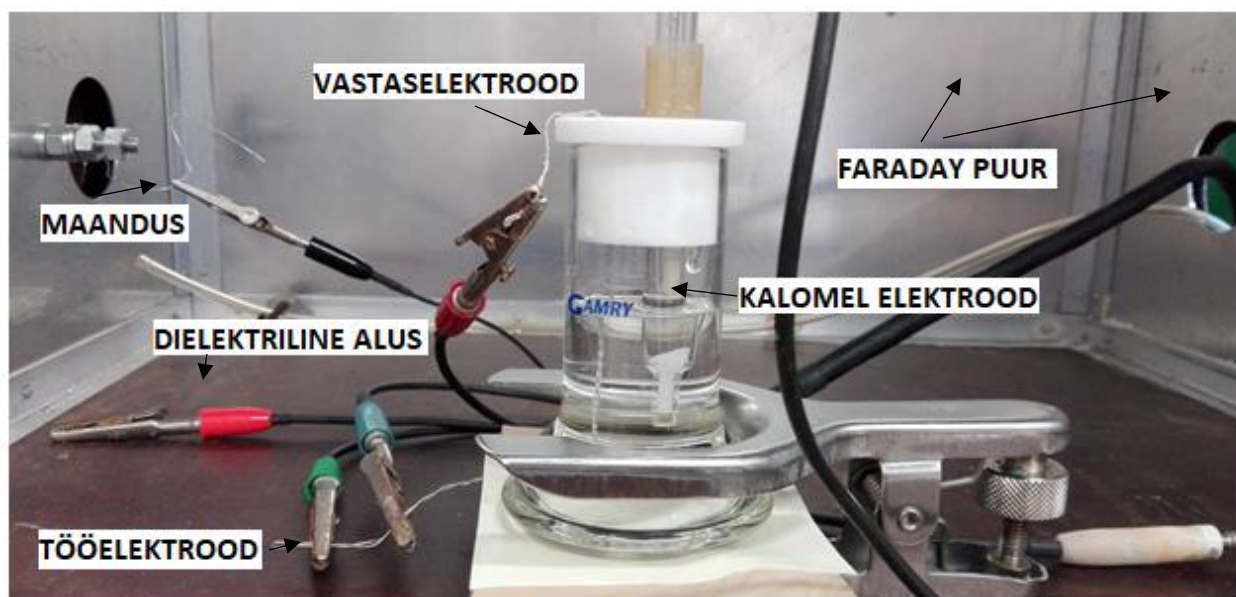
Lainedispersiivse röntgenfluorestsents spektroskoopia puhul asetsevad katsekeha, detektor ja analüsaatorkristall Rowlandi ringil (Joonis 5). Sellise geomeetria puhul langeb kiirgus katseobjektilt analüsaatorkristallile, kust osa kindla lainepikkusega kiirgust peegeldub Braggi seaduse (1) alusel detektorisse. Kui on teada analüsaatorkristalli aatomtasandite vahekaugus d ja objektilt emiteeruvale karakteristlikule kiirgusele vastava spektrijoone Braggi nurk θ , võimaldab see leida karakteristliku röntgenkiirguse lainepikkuse λ , mille korral esineb konstruktiivne interferents kristallilt detektorisse. Mõõtes konkreetsele elemendile iseloomuliku karakteristliku kiirguse intensiivsust ja võttes appi puhtale elemendile vastava röntgenjoone teoreetilise intensiivsuse, või mõõtes selle tuntud koostisega ühendis, saame määrata elemendi kontsentratsiooni (massi%) uuritavas proovis [61–63].



Joonis 5. WD-XRF spektromeetri skeem [63].

3.7 Elektrokeemilised korrosioonitestid

Korrosiooni kiirus sõltub metalli ja elektrolüüdi vahel kulgevate elektrokeemiliste reaktsioonide tasakaalust [15, 64–68]. Tasakaalu korral omab metall korrosioonipotentsiaali E_{korr} . Sellele vastab korrosioonivool I_{korr} , mille suurus iseloomustab korrosioonikiirust. I_{korr} sõltub metallist ja selle töötlustest, elektrolüüdist, temperatuurist, elektrolüüdi lahuse liikumiskiirusest objekti pinna lähedal jt teguritest. I_{korr} sõltub ka metalli pindalast, mistõttu korrosioonivoolu iseloomustatakse reeglina voolutiheduse j_{korr} abil. Selle määramiseks kasutatakse lineaarse voltamperomeetria (LSV, ing. k. *linear sweep voltammetry*) meetodit [64]. LSV korral koosneb elektrokeemiline rakk keemiliselt inertsest anumast (nt klaasist), vastaselektroodist (nt plaastina või grafiit), võrdluselektroodist (nt küllastatud kalomelelektrood) ning tööelektroodist, milleks on uuritav katsekeha (Joonis 6).

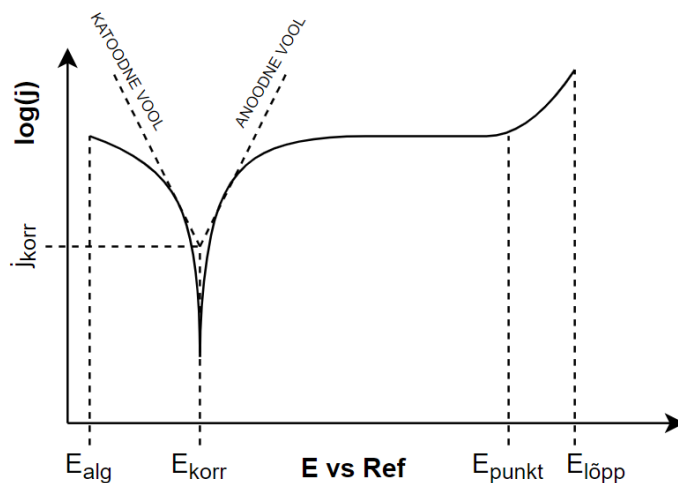


Joonis 6. Elektrokeemiline rakk lineaarse voltamperomeetria testis, kus tööelektrood on ühenduses katsekehaga, mis asetseb elektrolüüdiga täidetud klaasist anuma põhjas. Lahuses asetsevad plaatinast vastaselektrood ja võrdluselektrood.

Korrosioonitestis LSV meetodil muudetakse tööelektroodi ehk katsekeha potentsiaali ajas ühtlase kiirusega alg-potentsiaalilt E_{alg} kuni lõpp-potentsiaalini $E_{\text{lõpp}}$, seepärast nimetatakse seda meetodit ka dünaamiliseks potentiomeetriaks. Korrosioonipotentsiaal E_{korr} peab jääma sinna vahemikku. Korrosioonipotentsiaal mõõdetakse potentiomeetria meetodiga, mis on tasakaalu meetod, kus

voolutihedus on null ja määratakse potentsiaal E . Potentsiaali mõõdetakse võrdluselektroodi suhtes või Taffeli testi puhul avatud voluringi potentsiaali (OCP) suhtes.

Potentsiaali skaneerimise ajal LSV testis mõõdetakse töötava ja vastaselektroodi vahelist voolutugevust ning saadakse katood-ja anoodreaktsionide summaarse elektrivoolu potentsiaalset sõltuvuse graafik (Joonis 7) [64-66]. Voolu polaarsus muutub kui reaktsioon muundub katoodsest anoodseks ning graafikul tekib terav punkt voolu vähenemise tõttu. Logaritmilist skaalat kasutatakse, sest passiveerumise või punktkorrosiooni tõttu võib voolutugevus muutuda korraga mitme suurusjärgu võrra [64,68].



Joonis 7. Linearse voltamperomeetria test, kus potentsiaali tõsteti alg-potentsiaalst E_{alg} kuni lõpp-potentsiaalini $E_{lõpp}$. Korrosiooni potentsiaalil muutub katoodne vool anoodseks ning nende lineaarsete piirkondade teoreetilise ristumiskoha järgi saab leida korrosioonivoolutiheduse j_{korr} . Anoodses piirkonnas põhjustab voolutiheduse äkilise tõusu punktcorrosiooni tekkimine, millele vastab potentsiaal E_{punkt} [15,64,69].

3.9 Nanotäkkimine

Nanotäkkimine on meetod, mis võimaldab määrata materjalide lokaalseid mehaanilisi omadusi. Antud meetodiga määratakse materjalide kõvadust, elastsusmoodulit, jäikust, kriimustuskindlust, katte – aluse adhesiooni, ajast sõltuvat roomavust, väsimust ja mõranemist [70–71].

Nanotäkkimisel surutakse teravik uuritavasse materjali ning mõõdetakse kindlale jõu/koormuse väärtusele vastavat katseobjektis tekkivat deformatsiooni, kas tække pindala või sügavuse alusel (Joonis 8a). Nanotäkkimise puhul jäävad jõud mN, tække sügavused aga nm kuni μm suurusjärku. Kõvadus on rakendatud jõu ja tække projektsioonpindala suhe [72]:

$$H = \frac{F_{max}}{A}, \quad (2)$$

kus F_{max} on maksimaalne teravikule rakendatud jõud, A on tække projektsioonpindala, mis arvutatakse teraviku puuteala funktsioonist $A=A(h)$ tække sügavuse järgi [72]. Funktsiooni $A(h)$ leitakse teraviku kalibreerimisel, kui täkitakse tuntud mehaaniliste omadustega materjali. Katseobjekti elastsusmooduli leidmiseks leitakse katseobjekti ja teraviku taandatud elastsusmoodul E_r (*reduced modulus*) [72]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} * S}{2 * \sqrt{A}}, \quad (3)$$

kus S on kontakti jäikus, mis saadakse vabastamise graafiku ülemise osa tuletisest (Joonis 8a) [72]:

$$S = \frac{dF}{dh}, \quad (4)$$

Katseobjekti elastsusmooduli E saab leida järgmise valemiga [72]:

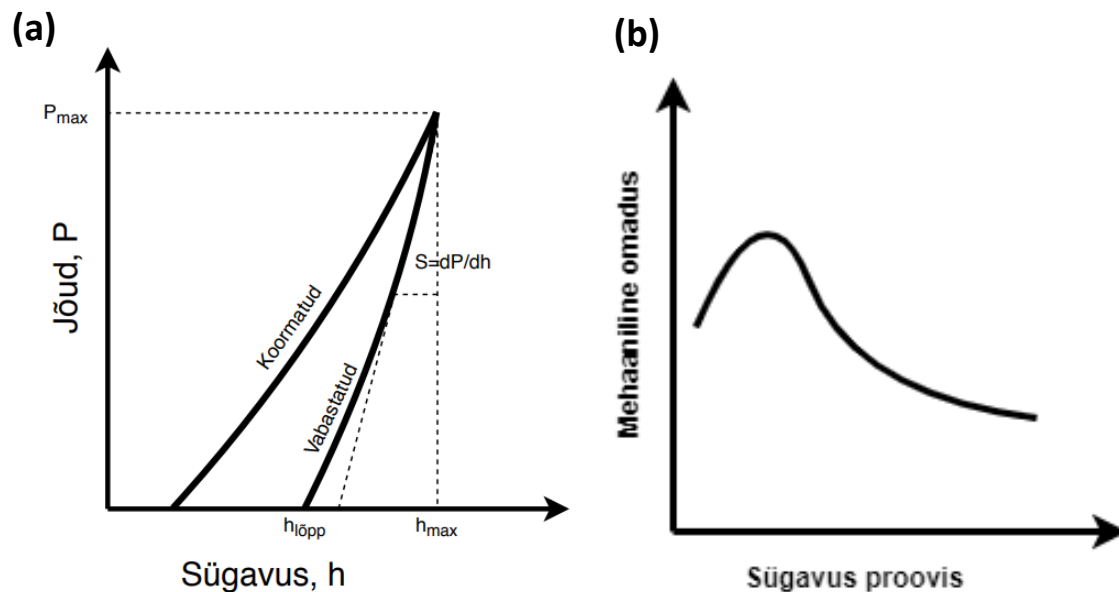
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (5)$$

kus E_i ja ν_i on, vastavalt, teraviku elastsusmoodul ja Poissoni tegur ja ν on objekti Poissoni tegur.

Pidev jäikuse mõõtmise (CSM, ing. k. *continuous stiffness measurement*) meetod on mõõtmisviis, mille korral koormuse suurenemisel võngub teravik maksimaalsest koormusest suurusjärgu väiksema amplituuduga. Nii mõõtes, saab leida materjali jäikuse igas mõõtepunktis ja niiviisi jäikuse sõltuvuse sügavusest (Joonis 8b). Viimasest saab arvutada kõvaduse ja elastsusmooduli sõltuvuse sügavusest. CSM meetod on täpsem võrreldes tavalise koormamise-vabastamise tsükliga, mille puhul tuleks sama tulemuse saamiseks teha kümneid kordusmõõtmisi [70,72].

Pinna karedus mõjutab nanotäkkimise tulemusi, sest teraviku puuteala kaldpinnal erineb pindalast, mis arvutatakse puuteala funktsioonist. Seetõttu peab suure karedusega pindade puhul läbi viima rohkem mõõtmisi [73].

Nanotäkkimisel võib esineda tække suuruse efekt (ing. k. *indentation size effect*), mille korral mõõtmisel kasutatava koormuse vähenemisel (ja seega tække suuruse vähenemisel) suureneb materjali kõvadus [74].



Joonis 8. Nanotäkkimise graafikud: a) ühe täkkimistsükli graafik ja b) CSM mõõtmise graafik [72].

3.10 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM, ing. k. *scanning electron microscopy*) on üks enamlevinud meetodeid nano- ja mikromaailma karakteriseerimisel, mis annab infot materjali pinna topograafi, elemendilise ja faasilise koostise kohta. Skaneerivas elektronmikroskoobis saadakse pilt uuritavast katsekehast skaneerides fokuseeritud elektronkiirega üle selle pinna ja mõõtes samaaegselt tekitatud signaale. Registreeritud signaalidest (sekundaarsed elektronid, tagasipeegeldunud elektronid, karakteristik röntgenkiirgus) saadud info põhjal pannakse kokku pilt, kus igale pikslile on omistatud mõõdetud signaali intensiivsus [75–76].

Sekundaarsed elektronid on madala energiaga ($E < 50$ eV) elektronid, mis primaarkiire elektronide hajumisel proovis esinevate mitteelastsetes interaktsioonides tõttu genereeritakse ja proovi pinnalähedasest kihist väljuvad. Sekundaarsete elektronide saagis sõltub aine juhtivusest, isolaatorite puhul võib see olla tunduvalt suurem ühest ning suureneb proovipinna kaldenurga suurenemisel, kuid ei sõltu proovi aatomite aatomnumbrist. Sekundaarseid elektronid väljuvad 5 – 50 nm sügavuselt proovist, mistõttu saab nende abil infot peamiselt pinna topograafiast [75].

Tagasipeegeldunud elektronid on primaarkiire elektronide elastse(te) hajumisprotsessi(de) läbi samalt pinnalt tagasi hajunud elektronid. Primaarkiire elektronid võivad jõuda, olenevalt algenergiast, kuni mitme mikromeetri sügavusele proovi, mille vältel nad võivad interakteeruda aatomi tuumade ja elektronidega elastselt ja mitteelastselt. Osa sellistest elektronidest hajub tagasi primaarkiire suunas, mida nimetataksegi tagasipeegeldunud elektronideks. Elastsete hajumiste arv suureneb proovi keskmise aatominumbri suurenemisel, mistõttu energeetiliste tagasipeegeldunud elektronide registreerimisel saab infot lisaks topograafiale ka pinna kihi elemendilise koostise kohta, sealjuures on neid kahte signaali võimalik spetsiaalsete detektorite abil eraldi võimendada [75].

Karakteristlik röntgenkiirgus tekib SEM-is analoogiliselt paragraafis 3.6 Joonisel 4 toodud ergastus-skeemile, selle vahega, et siin on ergastajaks kiirendatud primaarelektronid, millel peab olema piisavalt energiat proovi aatomite sisekatete elektronide ioniseerimiseks. Tavaliselt kasutatakse siin sellist kiirendavat pinget, mis lubab primaarelektronidel tunguda proovi sub- kuni mitme mikromeetri sügavusele, omades seejuures veel piisavalt energiat, et genereerida seal karakteristikku röntgenkiirgust. Energia- või lainedispersiivse spektromeetri olemasolul elektronmikroskoobis, on võimalik viia läbi elementanalüüsi kindlas proovi pinna punktis,

kaardistada elementide jaotust või määrata keskmist elemendilist koostist pinna suuremal alal [75–76].

SEM-ile võib olla lisatud ka skaneerivioonkahur, mis võimaldab materjalide uuringuteks kasutada fokuseeritud ioonkiirt (FIB, ingl. k. *focused ionbeam*). FIB-iga saab teha objektide pinnalähedase ala ristlõikeid soovitud kohas, et uurida SEM-i abil nende sisestruktuuri või valmistada õhukesi lamelle läbivalgustava elektronmikroskoopia uuringute jaoks [75].

Mittejuhtivate katsekehade (nt keraamilised objektid) topograafia uurimiseks võib need katta õhukese juhtiva kihiga, nt platinaga või süsinikuga, mis juhib ära pinnale koguneva laengu. Mikrostruktuuri ja elemendilise koostise uuringuteks on tarvis puhast pinda, mis on võimalikult sile. Objekti pinda saab puhastada ultraheli vannis seda mitmesuguste lahustega töödeldes. Pinna vajalik siledus saavutatakse mitmeetpilise poleerimise abil. Poleerimisel kasutusel olevad pubrilised ained peaksid olema teada, sest osa neist võib jääda pinnale kinni ning seeläbi mõjutada analüüsi tulemusi [75].

4. Probleemipüstitus

Sulam AA6082-T6 on erinevates rakendustes laialt kasutatav materjal, kuna see on suhteliselt suure tugevuse, hea töödeldavuse ja odava hinnaga [1–14]. Sulam on ka suhteliselt hea korrosioonikindlusega, kuid siiski tekitavad teradevaheline ja punktcorrosioon probleeme selle rakendamisel korrodeeruvas keskkonnas [15–19]. Sulami korrosioonikindluse tõstmiseks kasutatakse tööstuses anodeerimist [77]. Samuti on uuritud võimalusi sulami korrosioonikindluse parandamiseks rakendades plasmaelektrolüütilist oksüdeerimist, laser ja sool-geel katmist ning polümeerseid pinnakatteid [26–30].

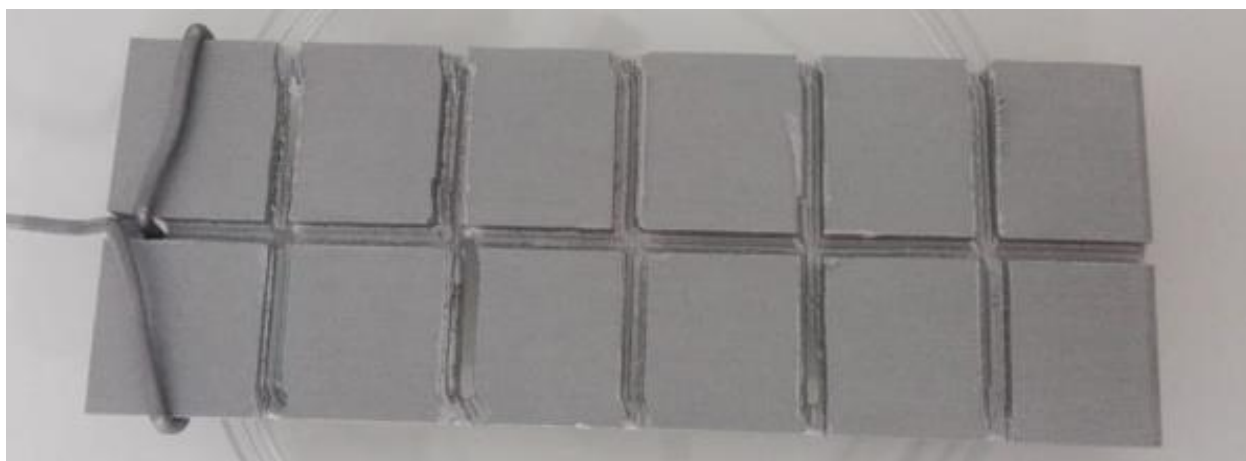
Tartu Ülikoolis on varasemalt arendatud korrosioonikindlad nanostruktuursed katted sulamile AA2024-T3 [43–44]. Need katted valmistati kahes etapis, kus esmalt alumiiniumsulami pind anodeeriti, mille poorid seejärel täideti ja kogu pind kaeti aatomkihtsadestuse (ALD) meetodil Al_2O_3 , TiO_2 , nende segu või laminaadiga. Paremate mehaaniliste omadustega kate saadi seejuures täites oksiidkihi poorid Al_2O_3 -ga, mis paraku muundub veega kokkupuutudes aeglaselt alumiiniumhüdroksiidiks, ja ei sobi seetõttu alumiiniumsulamite pikaajaliseks kaitseks korrosiooni eest [25,44].

Kirjanduse põhjal on teada, et heade mehaaniliste omadustega ZrO_2 on juba kasutusel mitmetes rakendustes korrosioonikindla kaitsekattena [46–47]. Samuti on ZrO_2 tuntud biosõbralik materjal [78–79]. Seetõttu võeti käesoleva töö eesmärgiks luua õhuke nanostruktuurne korrosioonikindel kaitsekatte sulamile AA6082, kasutades aluskihi valmistamiseks anodeerimist, ning saadud AAO-kihi pooride täitmiseks ja pealiskihi valmistamiseks ALD meetodil ZrO_2 sadestamist ZrCl_4 ja H_2O lähteainetest.

5. Eksperimentaalne osa

5.1 Katete valmistamine

Alumiiniumsulamist AA6082-T6 (Sebacom OÜ) valmistati $110 \times 40 \text{ mm}^2$ suurused katsekehad, millesse freesiti sisse sooned (Joonis 9). Soonte põhja paksuseks jäeti $<1 \text{ mm}$, mis võimaldas katsekeha kergesti tükeldada peale katete valmistamist. Tööstusliku pinnatöötlemise jälgendamiseks töödeldi pindu klaaskuulitamisega (Metalliekspert OÜ). Klaaskuulitatud katsekehad puhastati deioniseeritud vee ja orgaaniliste lahustitega ning seejärel anodeeriti 30 minutit 15%-lises H_2SO_4 lahuses, temperatuuril $1 \pm 1^\circ\text{C}$. Anodeerimine toimus terasvannis pingel 10 V ja piiratud voolutiheduse $<1 \text{ A/dm}^2$ juures, kasutades vooluallikat Power Supply EA-PS 8360-10DT.



Joonis 9. Freesitud, klaaskuulitatud ja anodeeritud AA6082-T6 $110 \times 40 \text{ mm}^2$ katsekeha.

Peale anodeerimist kaeti proovid ALD abil ZrO_2 -ga, kasutades lähteainetena ZrCl_4 (Strem Chemicals) ja H_2O . Protsess viidi läbi laboratoorses madalarõhulises läbivoolu reaktoris [78], temperatuuridel 200, 250, 300 ja 350°C kahes faasis:

- 80 esimest tsüklit pikemate pulsiaegadega, et täita anoodse alumiiniumoksiidkihis poorid
- 100 järgnevat tsüklit lühemate pulsiaegadega, täiendava 10 nm paksuse pealiskihi sadestuseks.

Lähteainete pooridesse difundeerimiseks optimaalse pulsiaja leidmiseks varieeriti pikemaid pulsiaegu (Tabel 5). Võrdlusmõõtmiste jaoks olid reaktoris iga kasvatuse korral paigutatud ka räni alused. Pooride täitumise astet hinnati XRF analüüsida abil ning täpsustati SEM-FIB meetodi abil.

Tabel 5. Katsekehade eeltöötlus ja kaitsekatete valmistamise parameetrid.

Objekti nr	Pinnatöötlus	ALD materjal	ZrCl ₄ pulss, s	Puhastus pulss, s	H ₂ O pulss, s	Puhastus pulss, s	Temperatuur, °C
1	kk	-	-	-	-	-	-
2	lihvimine	-	-	-	-	-	-
3	kk + anod	-	-	-	-	-	-
4	kk + anod	ZrO ₂	Lühike	Veel pikem	Lühike	Ülipikk	300
5	kk + anod	ZrO ₂	Keskmine	Veel pikem	Keskmine	Ülipikk	300
6	kk + anod	ZrO ₂	Pikk	Veel pikem	Pikk	Ülipikk	300
7	kk + anod	ZrO ₂	Veel pikem	Veel pikem	Veel pikem	Ülipikk	300
8	kk + anod	ZrO ₂	Pikk	Veel pikem	Pikk	Ülipikk	350
9	kk + anod	ZrO ₂	Pikk	Veel pikem	Pikk	Ülipikk	250
10	kk + anod	ZrO ₂	Pikk	Veel pikem	Pikk	Ülipikk	200
11	kk + anod	ZrO ₂	Veel pikem	Veel pikem	Keskmine	Ülipikk	300
12	kk + anod	ZrO ₂	Veel pikem	Veel pikem	Lühike	Ülipikk	300

Märkused; kk – klaaskuulitamine; anod – anodeerimine.

5.2 Röntgenfluorestsents-spektroskoopia

Elementanalüüs viidi läbi lainedispersiivse röntgenfluorestsents spektroskoopia meetodil, kasutades spektromeetrit ZSX-400 (Rigaku). Sulami keskmine elemendiline koostis määrati 20 mm diameetriga alalt skaneerides üle karakteristliku röntgenkiirguste lainepikkuste spektri.

Röntgenfluorestsents spektroskoopiat kasutati ka anoodse alumiiniumoksiidi pooride täituvuse uurimiseks peale ZrO₂ aatomkihtsadestust. Selleks määrati Zr pinnatihedus (µg/cm²) 10 mm diameetriga alalt (pindala 0,785 cm²) 100 sekundi vältel, registreerides Zr K α kiirgust lainepikkusega 0,79 Å. Tsirkooniumi sisaldused määrati kattes alumiiniumonbjektidel ja kiles räni alustel.

5.3 Röntgendifraktsioon analüüs

Röntgendifraktsioon analüüs libiseva kiire (GIXRD) meetodil viidi läbi seadmega SmartLab (Rigaku), kus primaarkiire nurk α oli 5,76 kraadi ja sekundaarkiire nurka 2θ skaneeriti vahemikus 15 – 80 kraadi (Joonis 3), skaneerimise kiirus 5 kraadi/min ning skaneerimise samm oli 2,4 minutit. Difraktogramme töödeldi programmiga AXES [80], kus neid siluti, eemaldati foonikiirgus ja primaarkiire Cu K_{α} kiirguse $K_{\alpha 2}$ komponent. Edasi määrati monokomatiseeritud Cu $K_{\alpha 1}$ kiirguse objektile hajumisest tingitud refleksi asukohad, mida võrreldi andmebaasist Materials Project leitud CIF failidest genereeritud refleksi asukohtadega, et määrata katsekehades leiduvate kristalliliste ainete faasid.

5.4 Nanotäkkimine

Katete mehaanilisi omadusi uuriti nanotäkkimise meetodil, kasutades seadet TI980 TriboIndenter (Bruker). Uuringud viidi läbi pideva jäikuse mõõtmise (CSM) režiimis kuni maksimaalse jõuni 10 mN, mille korral teostati 10×10 mõõtmist, 10 μm vahemike tagant. Saadud mõõtmisandmeid analüüsiti Excelis (Microsoft).

5.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Katete pindade ja fokuseeritud ioonkiirega tehtud ristlõigete karakteriseerimiseks kasutati kahekiirelist kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi Helios Nanolab 600 (FEI). Energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs viidi läbi spektromeetriga INCA Energy 350 (Oxford Instruments), millega uuriti sulami koostist. EDS analüüsis oli primaarkiire elektronide kiirendav pinge 20 kV ja sondi vool 1,4 nA. Topograafia visualiseerimiseks sekundaarsete elektronidega kasutati primaarelektronide kiirendavat pinget 10 ja 2 kV ning sondi voolu 86 pA.

5.6 Elektrokeemilised korrosioonitestid

Elektrokeemilised korrosiooni testid viidi läbi potentsiostaadiga Reference 600 (Gamry Instruments) 3-elektroodilises mõõterakus (PTC1™ Paint Test Cell, Gamry Instruments), kasutades 1 cm^2 avaga maske (PortHoles™ Electrochemical Sample Mask, Gamry Instruments). Testid viidi läbi 0,5M NaCl lahuses toatemperatuuril. Rakus, mis testimise ajal paigutati Faraday puurkappi, oli objekt tööelektroodiks, plaatina traat vastaselektroodiks ning küllastunud

kalomelektrood võrdluselektroodiks (Joonis 6). Lineaarse voltamperomeetria (LSV) mõõtmised viidi läbi vahemikus $-1 - +1$ V ja $-1 - +10$ V, kasutades laotuskiirust, vastavalt, 1 mV/s ja 300 mV/s. Saadud mõõtmisandmeid analüüsiti Excelis (Microsoft).

6. Tulemused

6.1 Eeltöötluste ja anodeerimise mõju sulamile AA6082

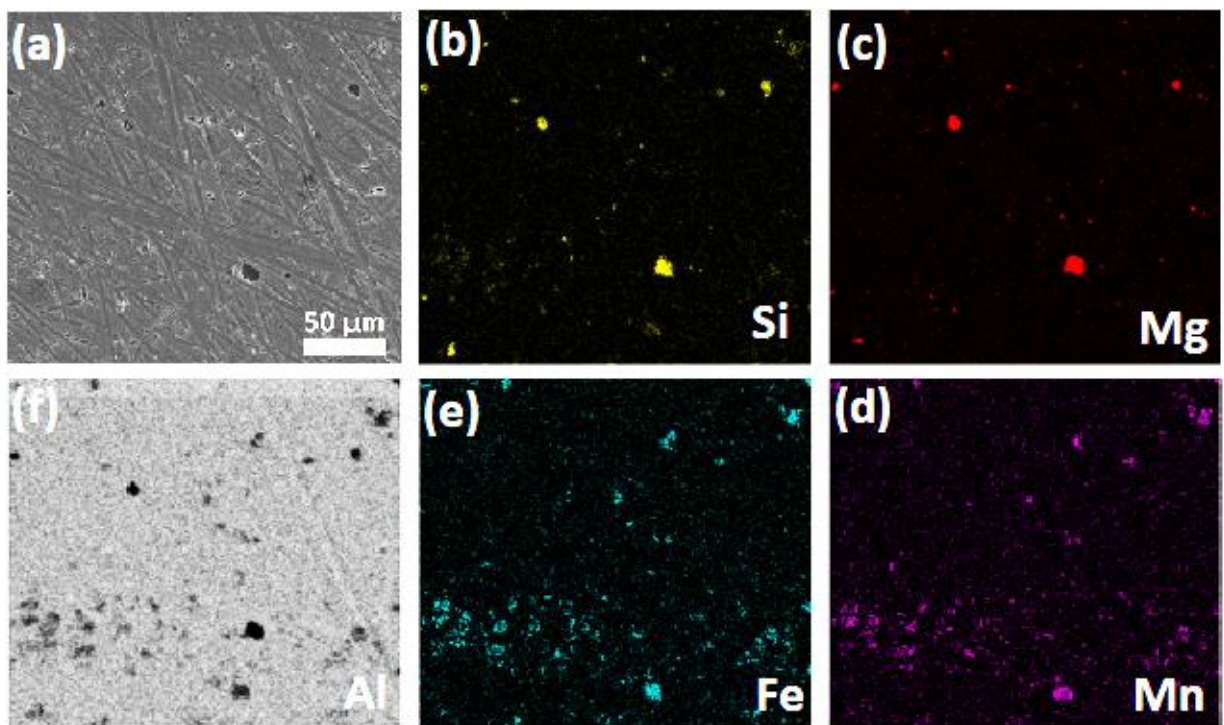
Tabelis 6 on toodud sulami AA6082 elemendiline koostis ja selle muutus erinevate pinnatöötluste tulemusena, analüüsitud XFR abil. Pinna lihvimine liivapaberiga (SiC) vähendas hapniku ja süsiniku sisaldust eeldatavasti pinnal leiduva oksiidide kihi ja mustuse eemaldumise tõttu. Klaaskuulitamine ei vähendanud hapniku ja süsiniku sisaldust, küll aga lisandusid Na, Ca väikeses koguses. Räni osakaal suurenes mehaaniliste töötluste järel, sest seda sisaldus pinntöötlusel kasutatavates materjalides. Andeerimise järel vähenes lisandite nagu Mg, Mn, Fe osakaal, sest väävelhappe lahuses anodeerimisel eemaldatakse AAO-s enamik Mg, Si ja Fe-ühendeid [81].

Tabel 6. Sulami AA6082 elemendiline koostis massi%.

	Töötlemata	Lihvitud	Klaaskuulitatud	Klaaskuulitatud ja anodeeritud
Al	85,4	93,6	85,8	57,9
O	8,97	2,06	7,63	36,3
C	1,61	0,85	1,52	0,89
S	0,01	0	0,02	1,9
Si	0,89	0,96	2,29	1,37
Mg	1,86	1,02	1,23	0,65
Mn	0,68	0,76	0,64	0,43
Fe	0,39	0,47	0,38	0,25
Zn	0,05	0,06	0,05	0,03
Cu	0,05	0,06	0,05	0,03
Na	-	-	0,14	0,13
Ca	-	-	0,14	0,07
Muu	0,19	0,1	0,18	0,08

Lihvitud AA6082 sulami SEM uuringud näitasid, et töötluse tulemusena on objekti pinnal näha heledamad ja tumedamad sisestused ja ka lihvimisjälgede vaod (Joonis 10a).

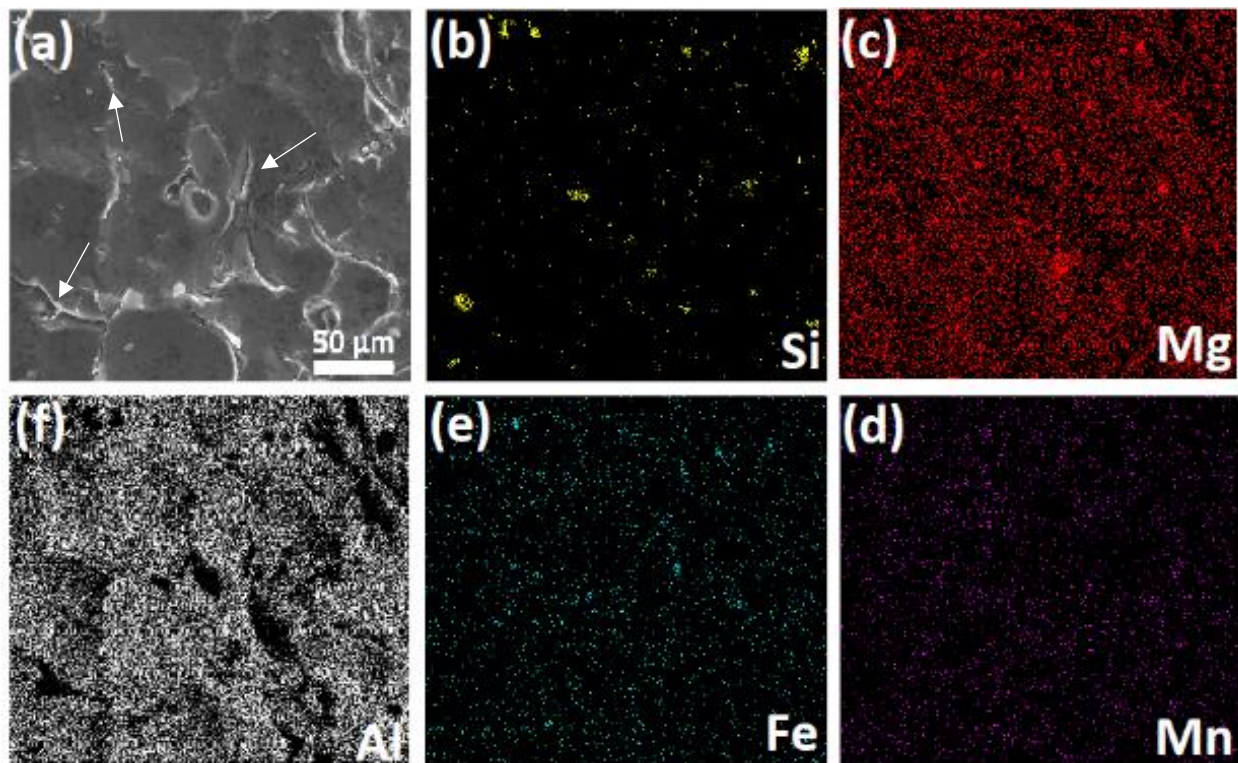
Samal ala EDX abil mõõdetud elementide jaotusest on näha, et samades paikades, kus asuvad tumedamad alad, asuvad ka lisandite faasid (Joonis 10b–d). Eristatavad on Mg-Si, Al-Fe-Mn ja Al-Fe-Mn-Si IMP-d, mis võiksid vastata kirjanduses toodud Mg_2Si , $Al_6(Fe,Mn)$ ja Al-(Fe,Mn)-Si faasidele [7–9].



Joonis 10. SEM-EDX uuringud lihvitud sulami pinnast, kus on toodud sekundaarsete elektronide pilt (a) ja elementide Si (b), Mg (c), Mn (d), Fe (e) ja Al (f) jaotus samal alal.

Klaaskuulitatud AA6082 sulami pinnal on näha suuremaid ümaraid lohkusid, mis tekkisid klaaskuulidega pinna deformeerimisel (Joonis 11a). Lohkusid ääristavad teravad, heledad servad ning mõne serva lähedal on näha ka pinna deformeerimisega tekitatud pragusid, tähistatud noolekestega.

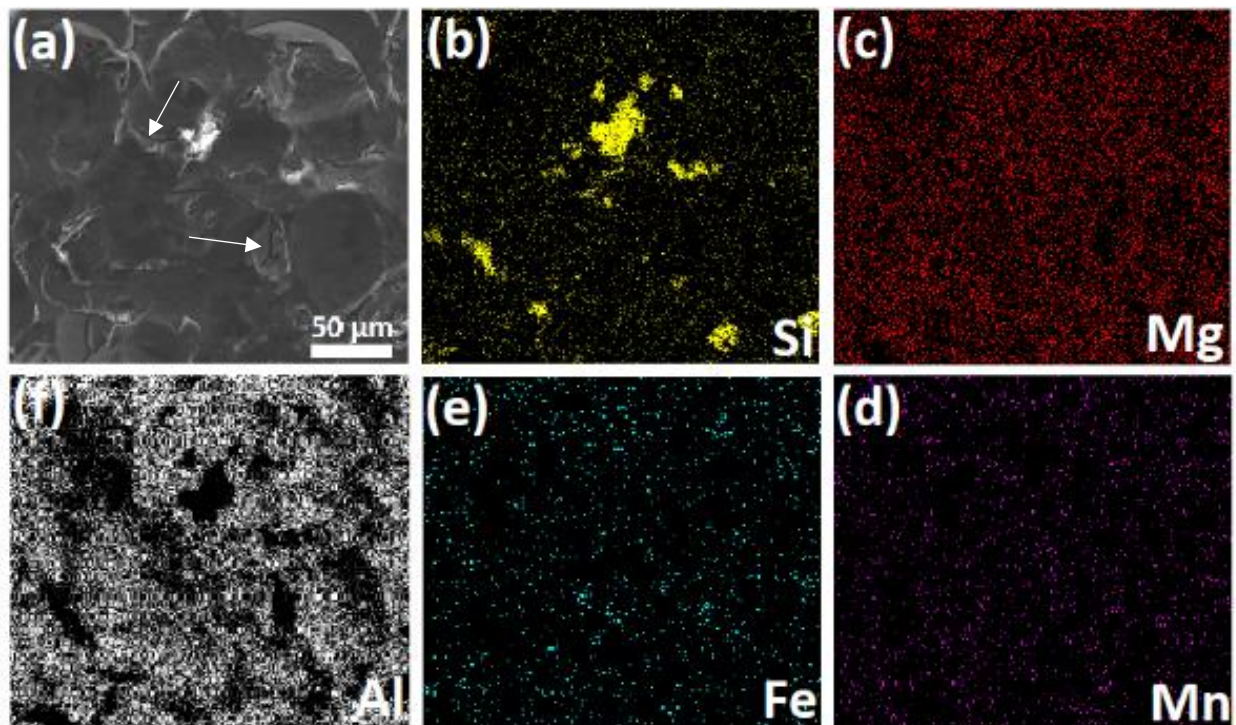
EDX uuringud samal alal näitasid, et selgelt eristatavaid Fe ja Mn faase pindmises kihis pole, näha on paar Mg-Si faasi osakest (Joonis 11b–d), samas on eristatavad suure Si sisaldusega osakesed, mis võivad olla pinda kinni jäänud purunenud klaaskuulikeste osakesed.



Joonis 11. SEM-EDX uuringud klaaskuulitatud sulami pinnast, kus on toodud sekundaarsete elektronide pilt (a) ja elementide Si (b), Mg (c), Mn (d), Fe (e) ja Al (f) jaotus samal alal.

Klaaskuulitatud ja seejärel anodeeritud pinna SEM uuringud näitasid, et pinnal esinevad samasugused lohud, mis tekkisid pinnale klaaskuulitamise käigus (Joonis 12a), samuti on alles mõned praod, vt. noolekesed.

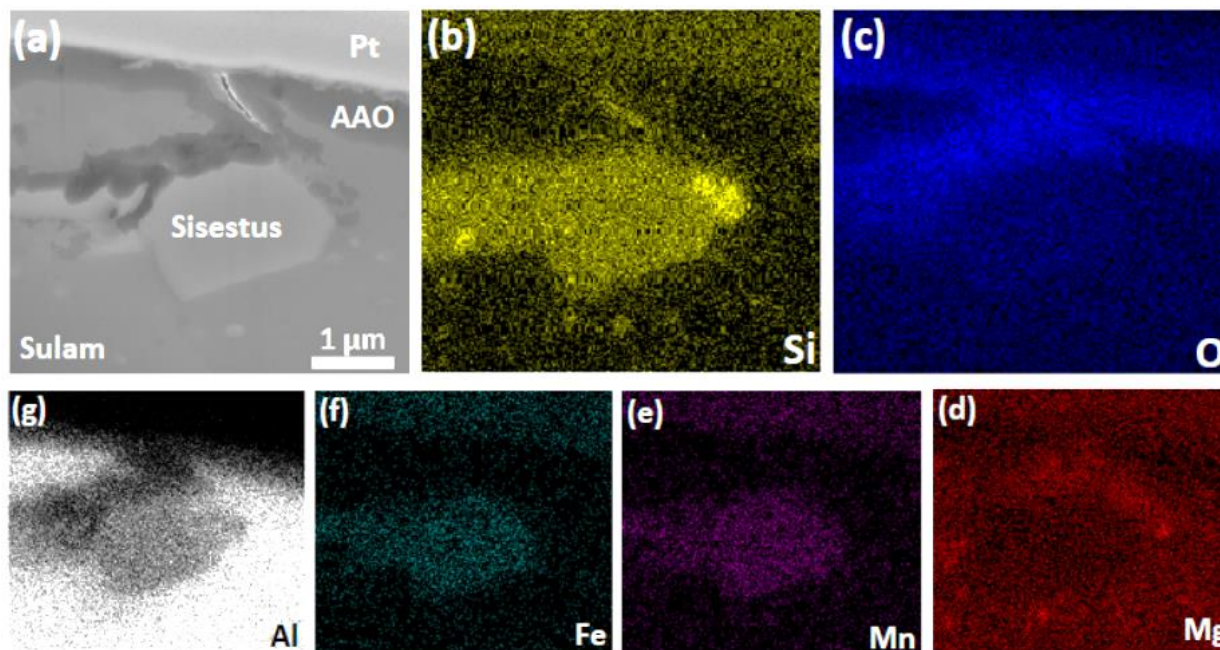
Elementjaotustelt võib näha, et puuduvad Mn, Fe, Mg lisandifaasid. Aga alles on palju räni sisaldavad suuremaid ja väiksemaid osakesi, millest paljud on anodeerimise käigus jäänud AAO kihi pinnale, võrdle heledaid osakesi AAO pinnal Joonisel 12a ja Si-jaotust Joonisel 12b.



Joonis 12. SEM-EDX uuringud klaaskuulitatud ja anodeeritud sulami pinnast, kus on toodud sekundaarsete elektronide pilt (a) ja elementide Si (b), Mg (c), Mn (d), Fe (e) ja Al (f) jaotus samal alal.

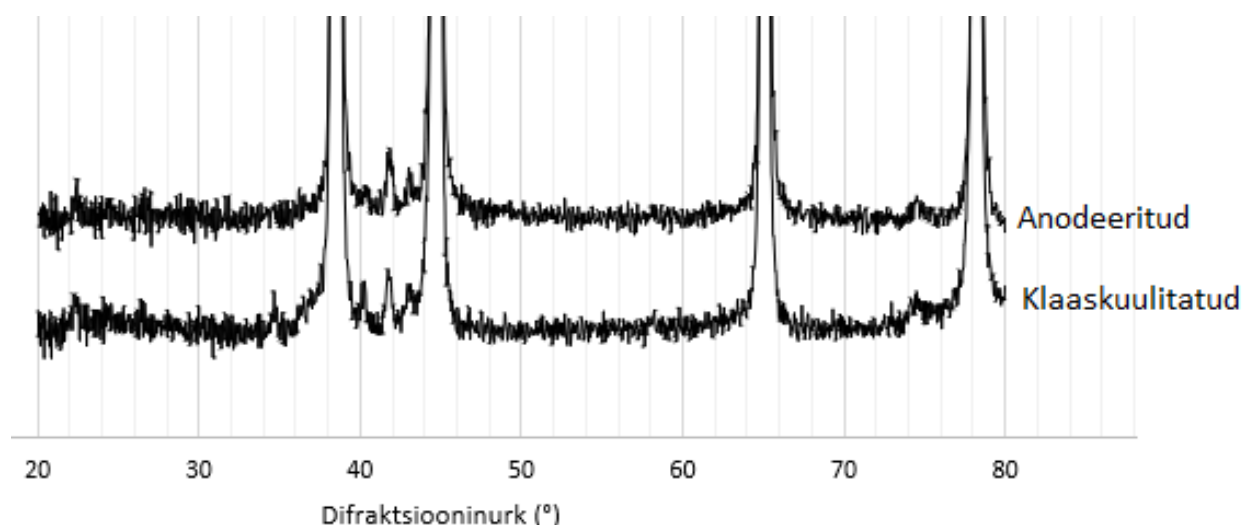
Fokuseeritud ioonkiirega tehti ristlõike klaaskuulitatud ja anodeeritud pinnast kohast, kus paiknes pinnalähedane sisestus (Joonis 13). Ristlõike SEM pildilt joonisel 13a võib näha kolme eristatavat kihti: hele plaatina kiht ülemises ääres, mis sadestati pinnale mikroskoobis ristlõike tegemiseks; tumedam ~ 1 μm paksune anodeeritud kiht – AAO; ja sulam, milles on suurem heledam ja tumedaimad laike – ilmselt eri faasikoostisega sisestused. Sisestuste kohal on näha mõra AAO kihis ja selle kõrval heledam osake.

EDS uuring ristlõikest paljastas, et faas koosneb peamiselt ränist, aga leidub ka vähesel määral Al, Fe, Mn ehk tegu võiks olla Al-(Mn,Fe)-Si faasiga. Prao ümbrus ning sellest allapoole jääv ala sisaldab hulgaliselt hapnikku, mis võib viidata AAO levimisele sügavamale sulamisse.



Joonis 13. SEM-EDX uuringud FIB-i abil tehtud ristlõikest klaaskuulitatud ja anodeeritud sulami pinnast, kus on toodud sekundaarsete elektronide pilt (a) ja elementide Si (b), O (c), Mg (d), Mn (e), Fe (f) ja Al (g) jaotus samal alal.

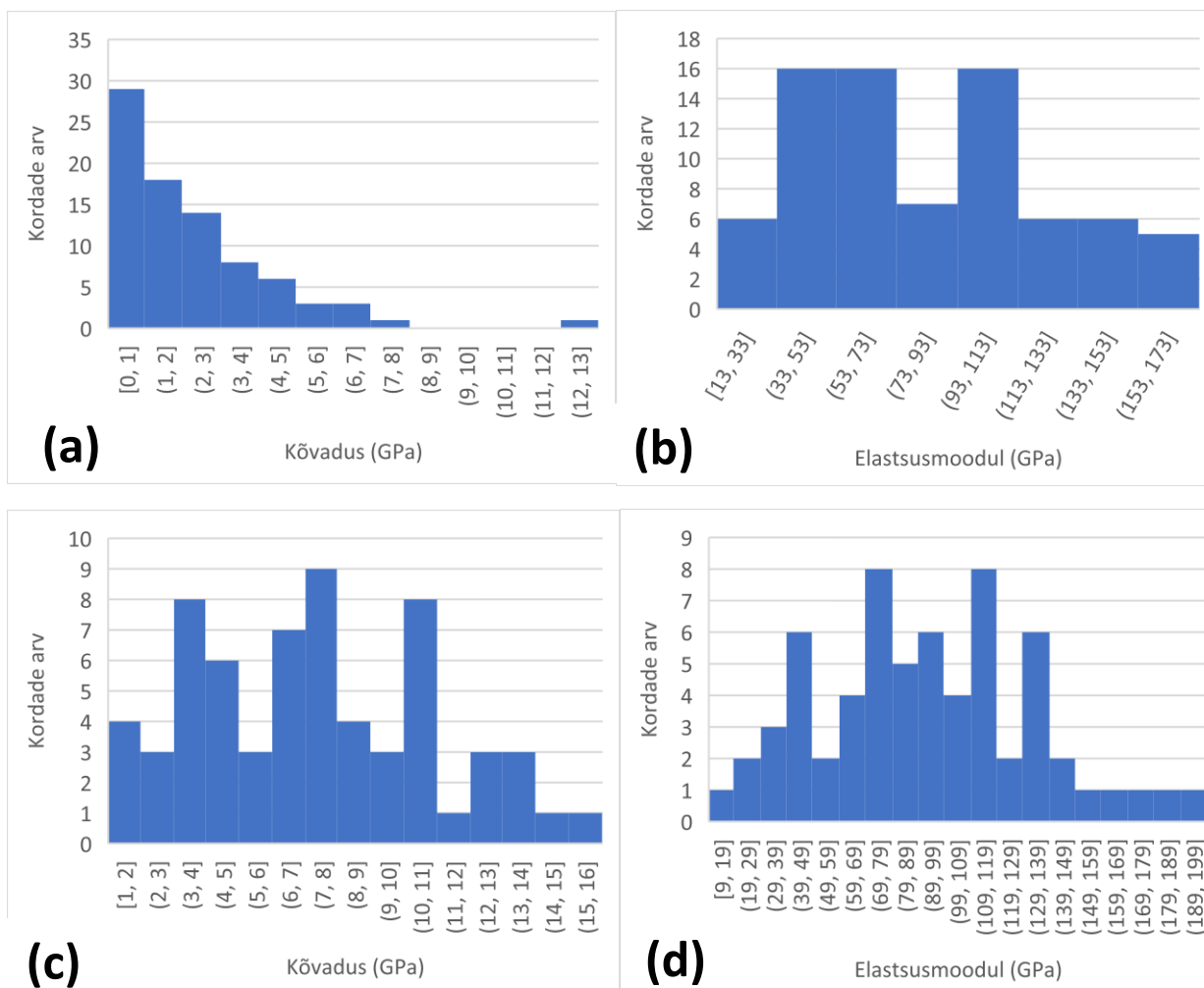
GIXRD mõõtmisel saadud difraktogrammide klaaskuulitatud ja anodeeritud katsekehade näitasid intensiivsemaid reflekse nurkadel: 38, 45, 65 ja 79° (Joonis 14). Neile refleksidele vastab alumiiniumi tahkkesendatud kuubiline faas [82]. Anodeerimise järel uusi reflekse ei tekkinud, mis tähendab, et protsessis tekkis vaid amorfne alumiiniumoksiid. Anodeerimise tõttu kadusid nõrgad refleksid nurkadel 35 ja 40°, mis vastasid faasidele $\text{Al}_6(\text{Fe,Mn})$ ja Mg_2Si , mis on kooskõlas ka EDS mõõtmistulemustega, kus need faasid polnud pinnal enam eristatavad [8,81,83]. Refleksid nurkadel 22, 42, 43, 45, 75° vastavad Al-(Fe,Mn)-Si faasile, mis ei vähenenud anodeerimise käigus [84].



Joonis 14. GIXRD mõõtmise difraktogramm sulamist ja anodeeritud proovist.

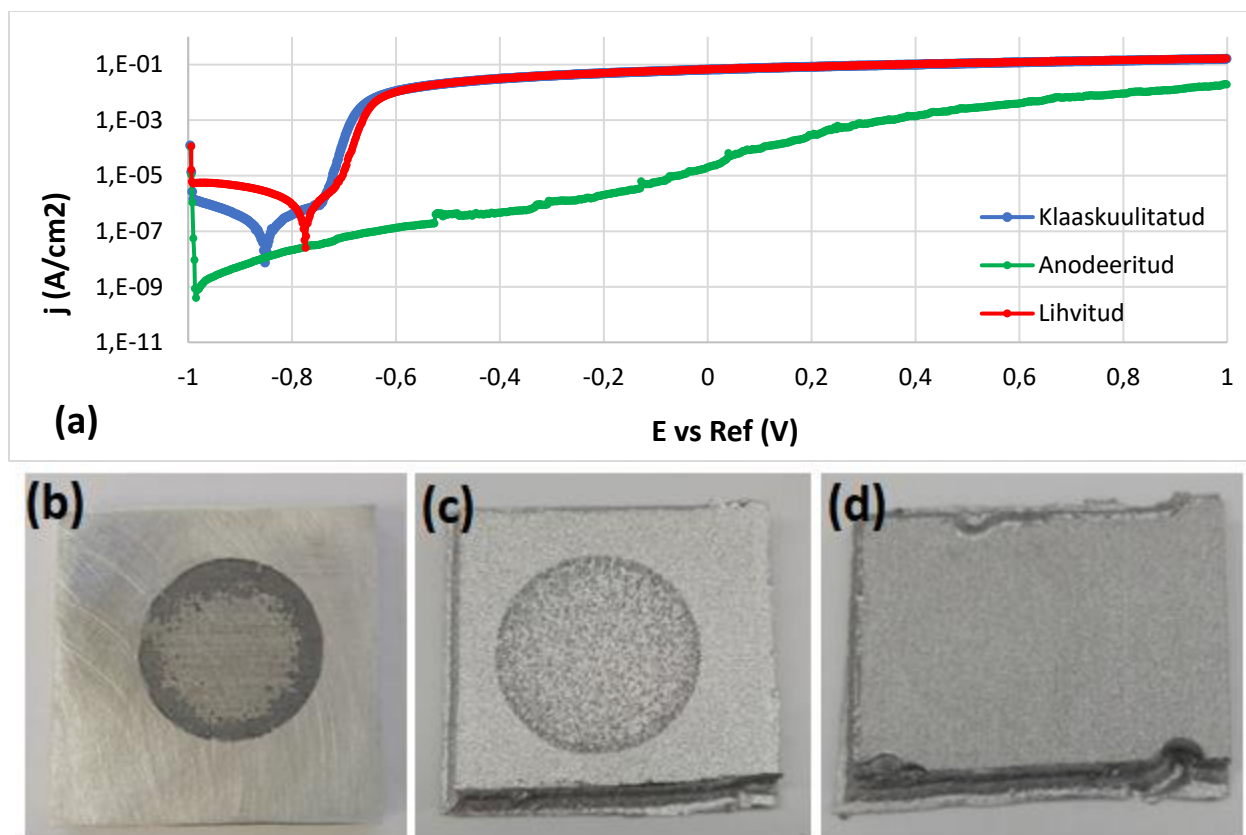
Nanotäkkimise uuringud näitasid, et sulami keskmine kõvadus on $2,5 \pm 2,1$ GPa (Joonis 15a). Enamus mõõtmisi andis kõvaduse 1–3 GPa ringis, aga esines ka kõvemaid mõõtepunkte. Keskmine elastsusmoodul oli 84 ± 40 GPa (Joonis 15b), kirjanduse andmetel on sulami elastsusmoodul 70 GPa [4]. Joonisel 15a–b on toodud poleeritud sulami AA6082-T6 ~100 mõõtmise tulemused (mõned ebaõnnestunud mõõtmised on eemaldatud) 1 μm sügavusel, et pinna kareduse ja töötluse mõju mõõtmisele oleks minimaalne. Katete kõvadused määrati 100 nm sügavusel, et vähendada aluse mõju mõõtmisele.

Anodeerimise järel on kõvadus 100 nm sügavusel $6,7 \pm 3,6$ GPa ja elastsusmoodul 92 ± 40 GPa (Joonis 15c-d).



Joonis 15. Nanotäkkimise tulemused ~100 kordsel mõõtmisel CSM meetodil rakendades jõudu kuni 10 mN. Diagrammide x-teljel on toodud kõvaduse ja elastsusmooduli väärtuste vahemikud, y-teljel on toodudmääritud parameetrite väärtuste esinemise sagedus antud vahemikus. Poleeritud sulami AA6082-T6 kõvaduse (a) ja elastsusmooduli (b) jaotus 1 µm sügavusel, anodeeritud proovi kõvaduse (c) ja elastsusmooduli (d) jaotus 100 nm sügavusel.

Korrosioonitest lineaarse voltamperomeetria (LSV) meetodil näitas, et anodeeritud proovi puhul mõõdetud voolutihedused on mitu suurusjärku madalamad kui lihvitud või klaaskuulitatud proovidel (Joonis 16a). Samuti ei esine peale testi silmnähtavaid defekte anodeeritud katsekeha pinnal (Joonis 16d) nagu need on näha klaaskuulitatud ja lihvitud proovide pinnal (Joonis 16b-c).



Joonis 16. Lineaarse voltamperomeetria test -1 kuni 1 V sulamile AA6082, mis oli lihvitud (punane), klaaskuulitatud (sinine) ja anodeeritud peale klaaskuulitamist (roheline) (a). Fotod $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$ lihvitud (b), klaaskuulitatud (c) ja klaaskuulitatud ning anodeeritud (d) katsekehade pinnast pärast lineaarset voltamperomeetria testi. Katseobjektide pindadele oli kantud mask, nii et ainult 1 cm^2 suurune ala osales testi protsessis.

6.2 Aatomkihtsadestatud ZrO₂ mõju anodeeritud sulami pinnale

6.2.1 Zr sisalduse määramine AAO-s

Aatomkihtsadestatud proovide WD-XRF uuringutest selgus, et 'keskmiste' lähteainete pulsiaegade kasutamisel leidis AAO kattes kaks korda rohkem Zr kui 'lühikeste' pulsside rakendamisel (Tabel 7). Ráni alusel leidis mõlemal juhul sama palju tsirkooniumi.

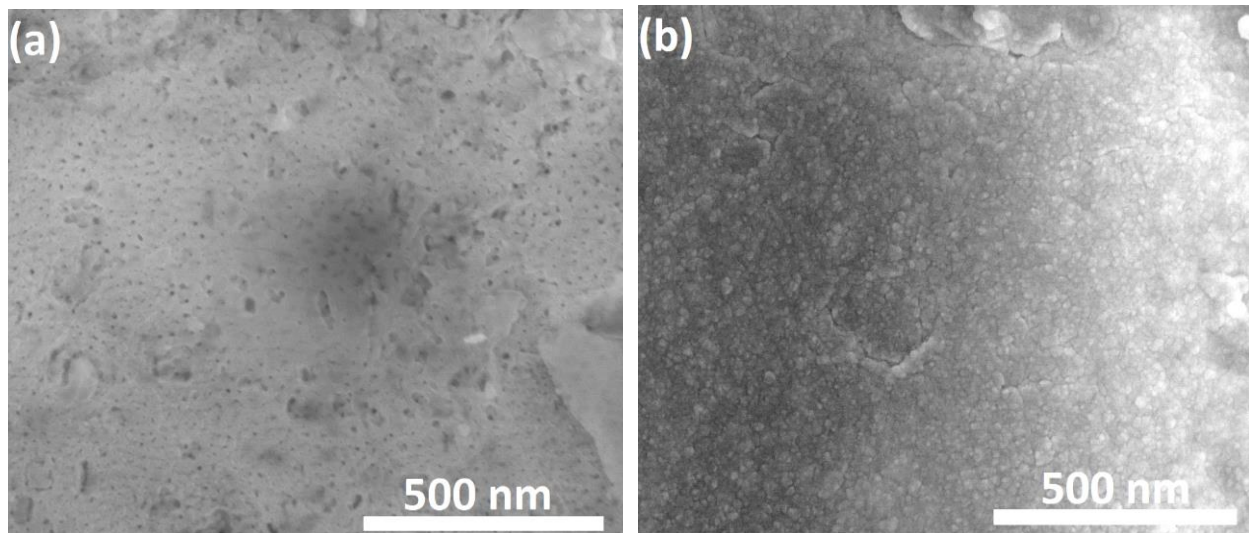
Kui aga lähteainete pulsiaegu suurendati veelgi, suurenes Zr kogus nii AAO-s kui ka ränil, kusjuures eri alustel Zr sisalduse suhe vähenes võrreldes keskmise pulsiajaga. 'Veel pikemate' lähteainete pulsiaegadega ALD korral vähenes Zr sisaldus nii AAO alusel kui ka ränil.

Kui ZrCl₄ pulsi pikkus oli 'veel pikem,' aga H₂O pulsi pikkust vähendati, suurenes Zr kogus mõlemal alusel. Suurim AAO ja Si alustel leiduvate Zr koguste suhe saavutati 'keskmiste' pulsiaegadega.

Tabel 7. WD-XRF-iga mõõdetud Zr sisaldused eri alustel ALD kasvatustes 300 °C juures

Suhtelised ALD pulsiajad				Suhteline Zr sisaldus kattes		Zr signaali suhe AAO-s ja Si-alusel
ZrCl ₄	N ₂	H ₂ O	N ₂	AAO + ZrO ₂	Si alus +ZrO ₂	Suhe
Lühike	Veel pikem	Lühike	Ülipikk	a	b	2,8
Keskmine	Veel pikem	Keskmine	Ülipikk	2,0a	0,9b	5,9
Pikk	Veel pikem	Pikk	Ülipikk	2,6a	2,2b	3,4
Veel pikem	Veel pikem	Veel pikem	Ülipikk	1,8a	1,5b	3,2
Veel pikem	Veel pikem	Keskmine	Ülipikk	1,6a	2,0b	2,2
Veel pikem	Veel pikem	Lühike	Ülipikk	1,9a	2,2b	2,4

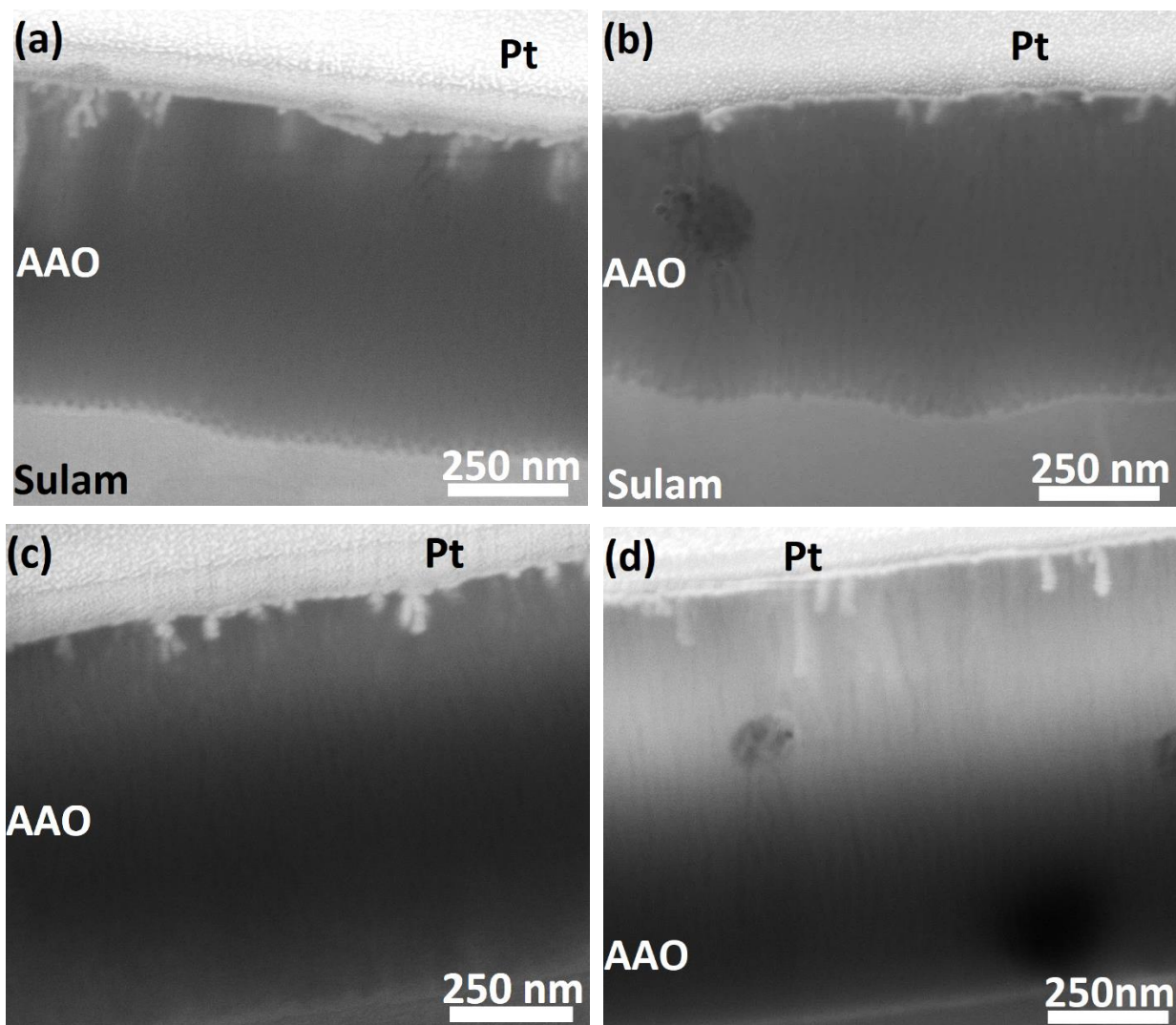
ZrO₂-ga kaetud anodeeritud katete pinnauuringud SEM-ga kinnitasid, et poorid on pealt poolt täielikult kaetud (Joonis 17b). 10 nm läbimõõduga poorid pole ZrO₂-ga kaetud pinnal nähtavad (Joonis 17a).



Joonis 17. SEM pinnauuringud anodeeritud (a) ja anodeeritud ning ZrO₂-ga kaetud (b) katetest.

ALD abil ZrO₂-ga täidetud ja kaetud AAO katete SEM-FIB uuringutest selgus, et ZrO₂ leidub poorides nii 'lühikeste' kui ka 'pikkade' pulsside kasutamisel (Joonis 18). Katmata AAO kihi ristlõikel pole kattes esinevad poorid nähtavad (Joonis 18a), kuid ALD abil täidetud ja kaetud katete ristlõigetel on poorid eristatavad (Joonis 18b–d). Poorid tulevad SEM-i piltidel esile, kui need on täidetud materjaliga, mille elektrilised omadused erineviad maatriksi omadest.

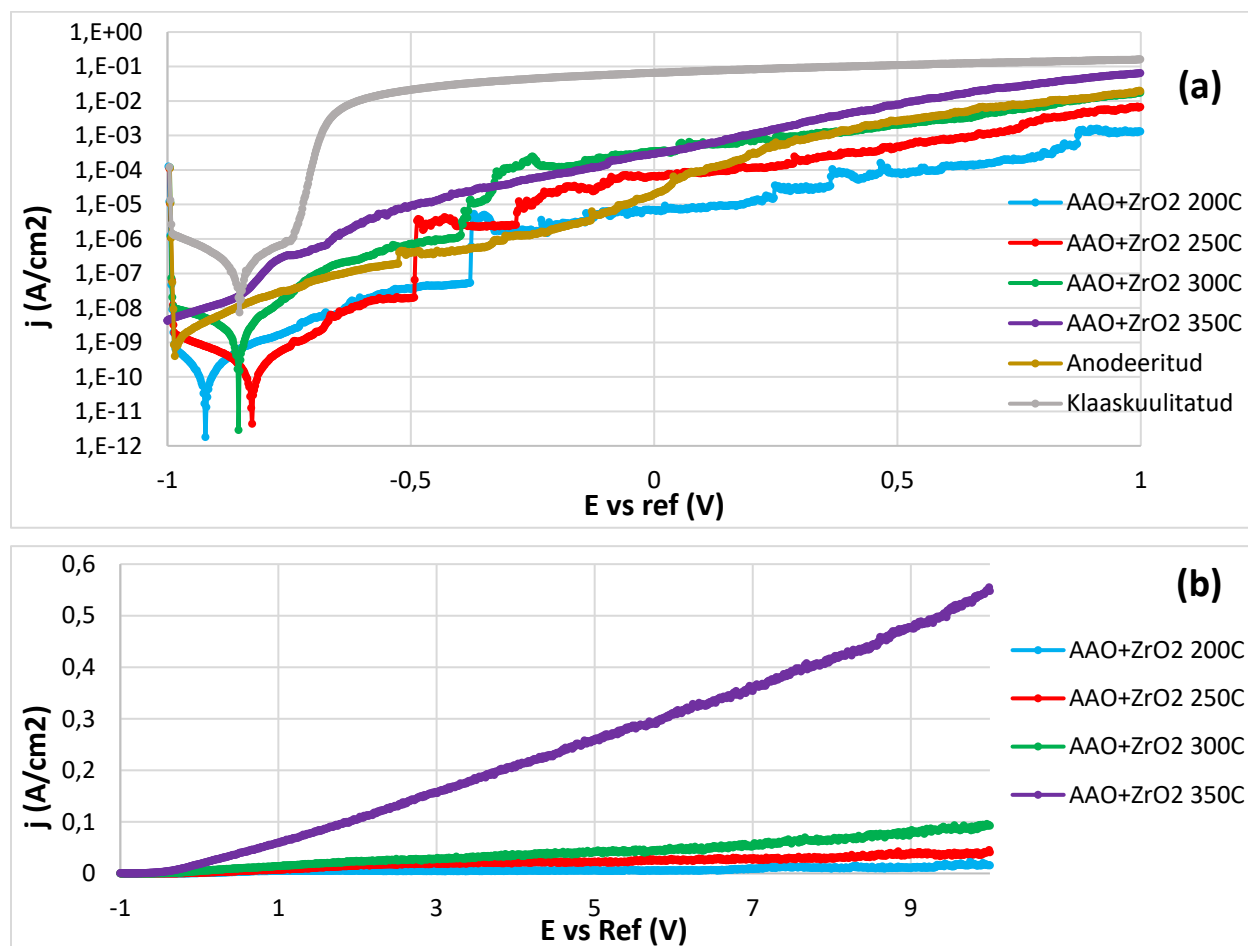
Katsekehade ristlõigetel on näha heledaid platinaga täidetud suuremaid poore pinnalähedases alas (Joonis 18). Ainult anodeeritud pinna ristlõikel esines neid täidetuid poore rohkem kui ALD abil kaetud katetes. See tähendab, et ZrO₂ ALD katab ka suuremaid poore ja takistab platinat tungimist kattesse.



Joonis 18. SEM uuringud FIB-i abil tehtud ristlõigedest klaaskuulitatud ja anodeeritud katsekehast (a), klaaskuulitatud, anodeeritud ja ALD abil ZrO_2 -ga täidetud 'lühikeste' (b), 'keskmiste' (c) ja 'pikkade' (d) lähteainete pulsiaegadega 300 °C juures.

6.2.2 Nanostruktuursete katete kaitsevõime uurimine

Uuringud lineaarse voltamperomeetria (LSV) meetodil näitasid, et AAO kihi pooride täitmine ja pinna katmine ZrO_2 kihiga võimaldab tõsta katte korrosioonikindlust (Joonis 19). Madalamatel temperatuuridel (200 ja 250 °C) aatomkihtsadestatud ZrO_2 -ga katteid läbib väiksem korrosioonivool kui ainult anodeeritud pinda (Joonis 19a). Kõige anoodsem punktkorrosiooni potentsiaal on 200 °C juures ZrO_2 -ga kaetud AAO puhul, -378mV.

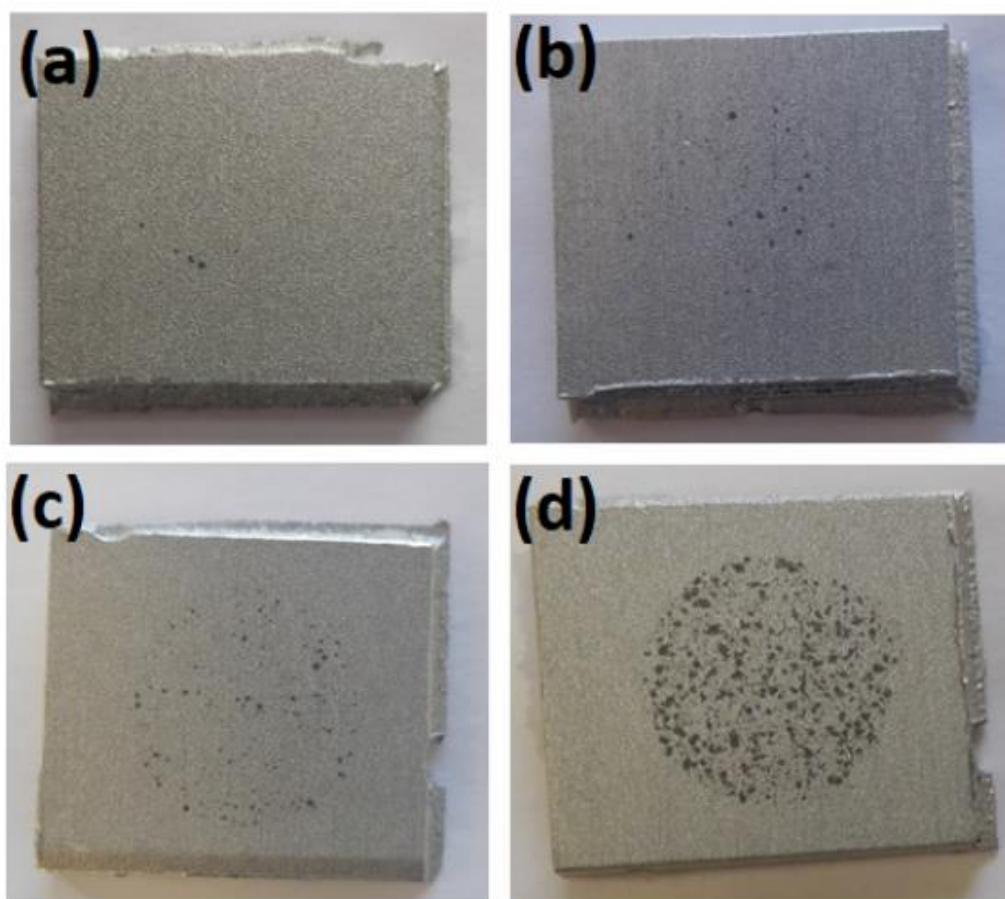


Joonis 19. Lineaarne voltamperomeetria test -1 kuni +1V proovidele, mis olid klaaskuulitatud (hall), klaaskuulitatud ja anodeeritud (pruun), klaaskuulitatud, anodeeritud ja seejärel ZrO_2 -ga täidetud ja kaetud 'pikkade' lähteaine pulssidega temperatuuri 200 (sinine), 250 (punane), 300 (roheline) ja 350 °C (lilla) juures (a). Lineaarne voltamperomeetria test -1 kuni +10 V eri temperatuuridel täidetud ja kaetud proovidele (b).

Siiski võib näha madalamatel temperatuuridel valmistatud katete korrosioonivoolu kiiret tõusu anoodses alas, mis tähendab, et katetes tekkisid defektid, ning need suurenesid ja neid tuli juurde potentsiaali anoodsemaks muutmisel.

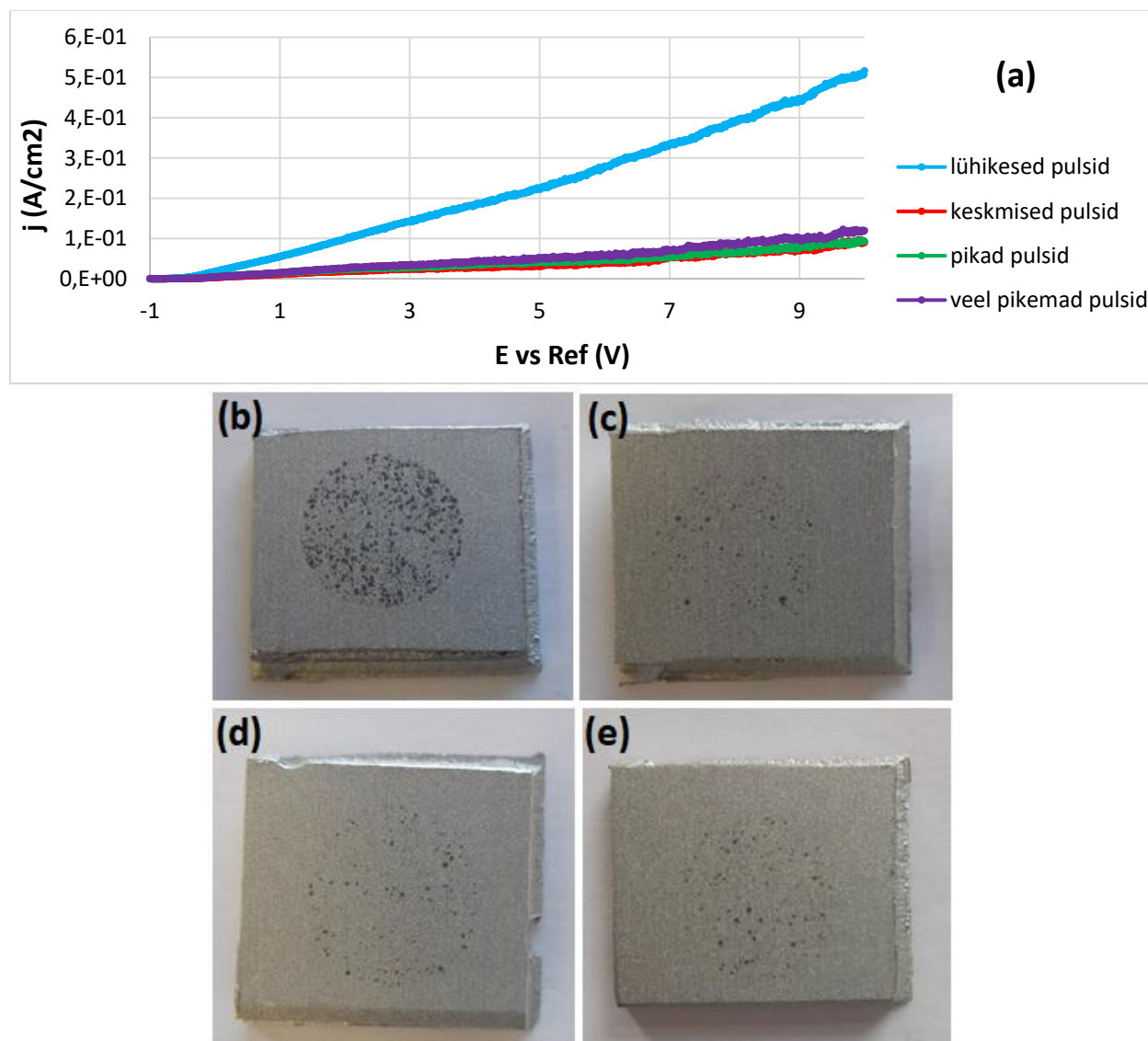
Mõõtmised LSV meetodil kuni 10 V näitasid, et mida kõrgemal temperatuuril ZrO_2 on aatomkihtsadestatud, seda suurem korrosioonivool katet läbib (Joonis 19b). Kuid ka siin kaitseb amorfne ZrO_2 kiht kõige paremini sulamit korrosiooni eest.

Fotod katetest peale LSV testi kinnitavad samuti, et aatomkihtsadestuse temperatuuri tõstmine vähendab katte vastupidavust korrosioonile (Joonis 20). 350 °C juures valmistatud kattes on palju defekte (Joonis 20d), samas kui 200 °C juures valmistatud kattes on näha üksikud punktcorrosiooni defektid (Joonis 20a).



Joonis 20. Fotod $2 \times 2 \text{ cm}^2$ katsekehadest, mille pind oli klaaskuulitatud, anodeeritud ja ALD abil ZrO_2 -ga kaetud 'pikkade' pulsipikkustega temperatuuridel 200 (a), 250 (b), 300 (c) ja 350 (d) °C, peale LSV testi potentsiaalivahemikus -1 – +10 V. Testitud 1 cm^2 suurune ala katsekehade keskosas tagati spetsiaalse maskiga, nagu kirjeldatud alajaotuses 5.6.

LSV testid AAO katetele, mis olid täidetud ja kaetud ZrO_2 -ga eri pulsipikkustega, näitasid, et 'lühikeste' pulsiaegadega valmistatud katte vastupidavus korrosioonile on halvem võrreldes pikemate pulssidega valmistatud katetel, millel olid sarnased voolutihedused (Joonis 21a). Fotod katsekehade pinnast peale testimist kinnitavad visuaalselt tulemusi, kus 'lühikeste' pulsiaegadega valmistatud kate on võrreldes teiste proovidega rohkem kahjustatud (Joonis 21b-e).

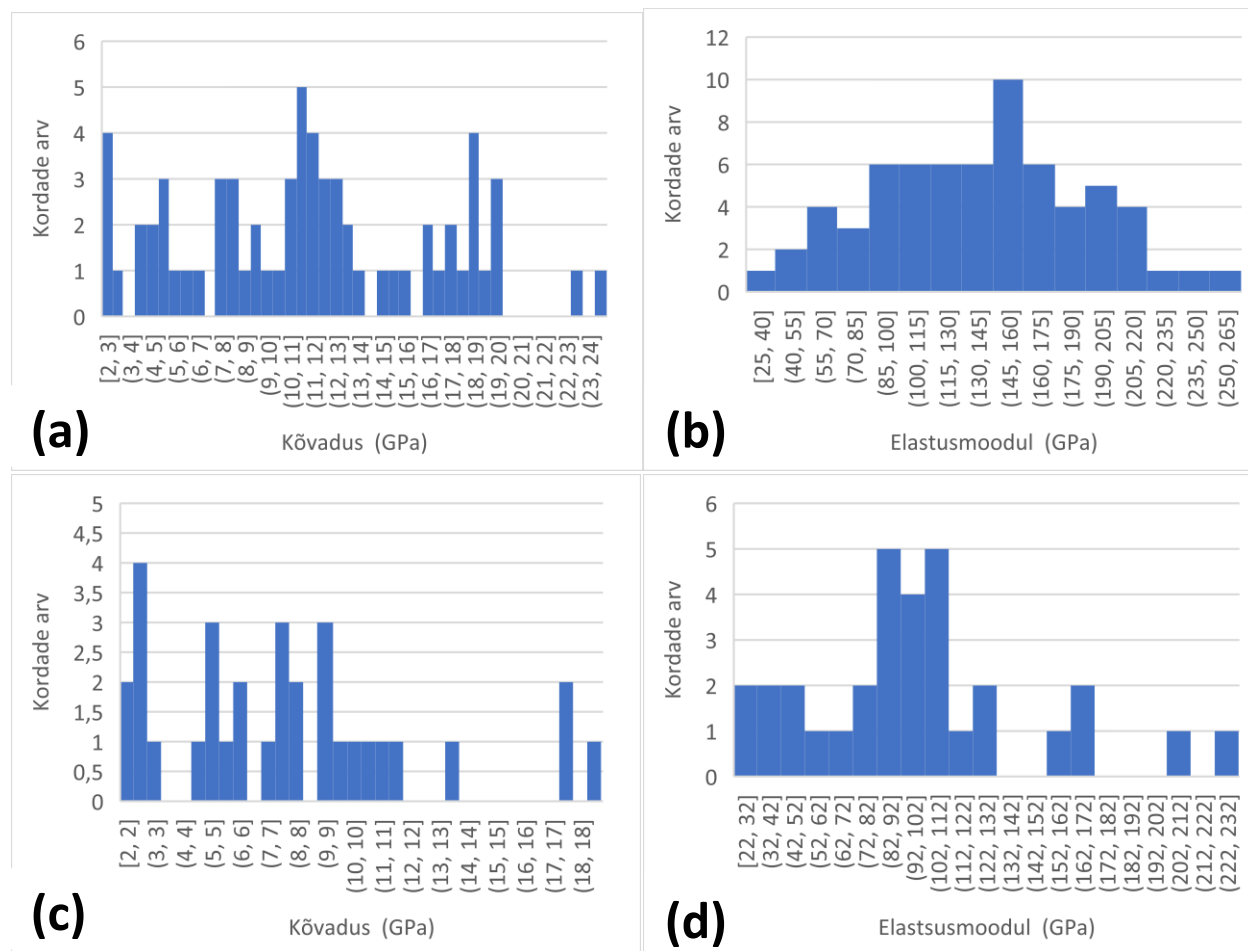


Joonis 21. LSV test -1 kuni +10 V sulamile AA6082, mis oli klaaskuulitatud, anodeeritud ja ZrO_2 -ga kaetud 'lühikeste' (sinine), 'keskmiste' (punane), 'pikkade' (roheline) ja 'veel pikemate' (lilla) lähteainete pulsipikkustega 300 °C juures (a). Fotod 2 × 2 cm² katsekehadest, mis olid klaaskuulitatud, anodeeritud ja ZrO_2 -ga kaetud 'lühikeste' (b), 'keskmiste' (c), 'pikkade' (d) ja 'veel pikemate' (e) lähteainete pulsiaegadega, peale lineaarset voltamperomeetria testi kuni +10V. Katseobjektide pindadele oli kantud mask, nii et ainult 1 cm² suurune ala osales testi protsessis.

6.2.3 Nanostruktuursete katete mehaanilised omadused

Nanotäkkimise uuringud näitasid, et 'lühikeste' pulsiaegadega ZrO_2 -ga kaetud anodeeritud pinna keskmine kõvadus 100 nm täkkesügavusel on $11,1 \pm 5,4$ GPa, elastsusmoodul 139 ± 50 GPa (Joonis 22a–b).

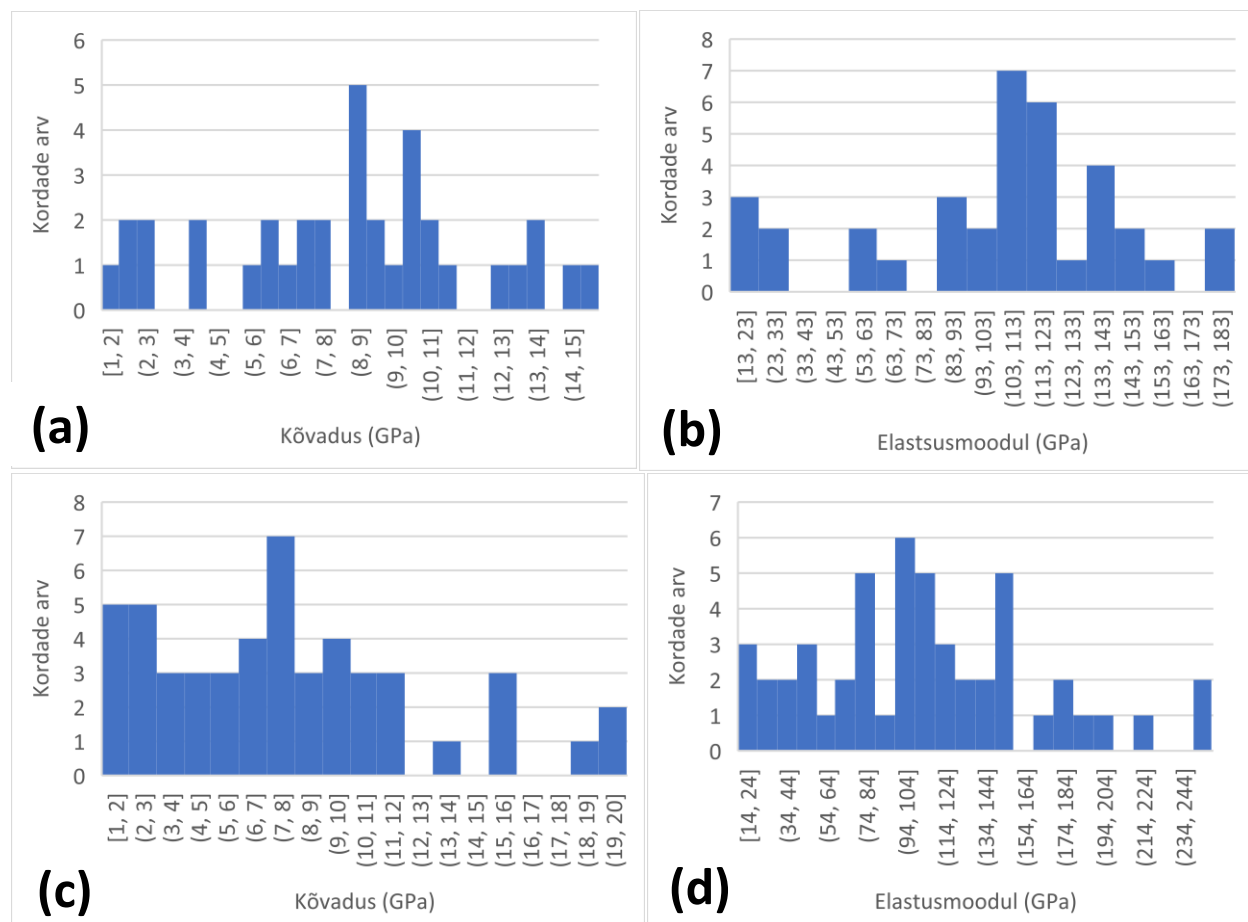
ALD pulsside pikenemine vähendas katte kõvadust ja elastsusmoodulit: 'keskmiste' pulsipikkuste proovi korral oli kõvadus $7,5 \pm 4,4$ GPa ja elastsusmoodul 98 ± 47 GPa (Joonis 22c–d).



Joonis 22. Nanotäkkimise tulemused rakendade CSM meetodid kattele, mille AAO kihile aatomkihtsadestati ZrO_2 -kiht 'lühikeste' pulssidega: kõvaduse (a) ja elastsusmooduli (b) väärtuste jaotus sügavusel 100 nm. Ning samal kattel, mis valmistati 'keskmiste' pulssidega, vastavalt (c) ja (d).

'Pikkade' lähteainete pulssidega valmistatud katte keskmine kõvadus ja elastsusmoodul 100 nm sügavusel oli vastavalt $8,1 \pm 3,6$ ja 102 ± 42 GPa (Joonis 23a ja b).

'Veel pikemate' lähteainete pulssidega valmistatud katte keskmine kõvadus ja elastsusmoodul 100 nm sügavusel olid vastavalt $7,8 \pm 4,7$ ja 109 ± 56 GPa (Joonis 23c-d).

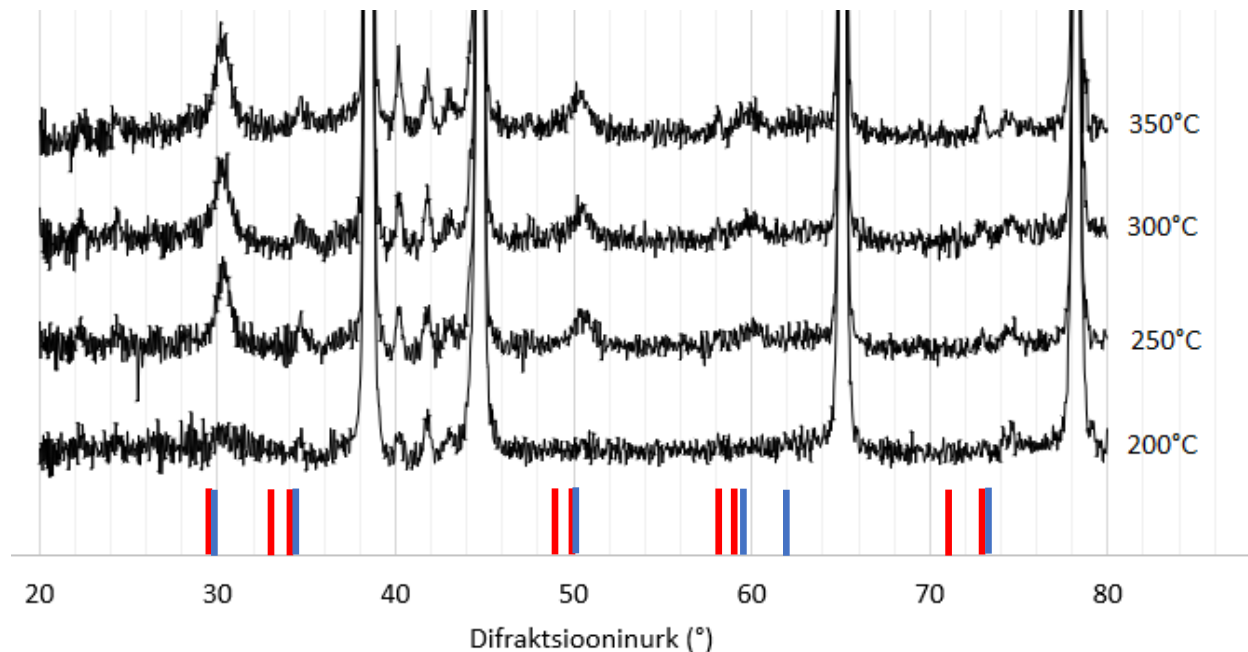


Joonis 23. Nanotäkkimise tulemused rakendade CSM meetodid kattele, mille AAO kihile aatomkihtsadestati ZrO_2 -kiht 'pikemate' pulssidega: kõvaduse (a) ja elastsusmooduli (b) väärtuste jaotus sügavusel 100 nm. Ning samal kattel, mis valmistati 'veel pikemate' pulssidega, vastavalt (c) ja (d).

6.2.4 Aatomkihtsadestuse temperatuuri mõju katete kristallilisusele

Joonisel 24 on toodud erinevatel kasvukambri temperatuuride juures ZrO_2 -ga täidetud pooridega kattete difraktogrammid. Joonisele on punasega märgitud tetragonaalse faasi refleksi asukohad ja sinisega kuubilise faasi omad [85-86]. Ülejäänud refleksid kuuluvad sulamile (vt. Joonis 14).

Uuringud näitasid, et 200 °C juures aatomkihtsadestatud ZrO_2 on amorfne. Kõrgematel temperatuuridel kasvatatud ZrO_2 on tetragonaalses faasis ja kuubilist faasi leidub vähe, viimast kinnitab refleksi puudumine 62° juures. Samas võib arvata, et kuubiline struktuur siiski leidub, kuna refleksid 30°, 50° ja 60° juures, mis kuuluvad mõlemale faasile, on suurema intensiivsusega, kui ainult tetragonaalse faasi esinemise korral. Samuti on 50° ja 60° refleksid rohkem kuubilise faasi poole nihkunud.



Joonis 24. Temperatuuridel 200, 250, 300 ja 350 °C AAO aluskihile ALD abil 'pikkade' pulssidega sadestatud ZrO_2 difraktogrammid, kus punasega on märgitud tetragonaalse ja sinisega kuublise faasi refleksid.

7. Tulemuste analüüs

7.1 Tööstusliku eeltöötuse mõju sulami pinnale

Klaaskuulitamisel tekivad sulami pinnale lohud, sest klaaskuulid deformeerivad sulami pinda suure hooga sellele pörgates [24]. Sulamis leiduvad IMÜ (Mg_2Si , $\text{Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{-Si}$, $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$) pole plastsed nagu alumiinium maatriks ning klaaskuulitamisel võivad lahkuda pinnalt või liikuda sügavamale maatriksisse, mistõttu leidub pinnal neid vähem (Joonis 11). Ristlõikel joonisel 13a on näha, kuidas IMÜ tõttu jäi kattesse ka pärast anodeerimist mõra, mis vähendab anoodkihi korrosioonikindlust. Mõra kaudu pääsevad korrodeerivad ühendid, näiteks Cl -ioonid, sulami pinnani, kus asub suurem osake. Seal võib hakata kulgema punktkorrosioon, mille tulemusena söövitatakse osake välja ja protsess võib minna üle teradevaheliseks korrosiooniks. See areneb sügavale detaili ning võib halvendada selle mehaanilisi omadusi [15]. Aga kuna klaaskuulitamisel väheneb pinnal leiduvate lisandifaaside hulk võrreldes lihvitud pinnaga (Joonised 10 ja 11), võiks klaaskuulitamisega saavutada vähemate defektidega anoodse katte [81]. Jooniselt 13 ja GIXRD mõõtmistest selgus, et peamine faas, mis võib tekitada defekte AAO kihti on $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{-Si}$, mis anodeerimisel pinnalt ei lahku nagu seda teevad Mg_2Si ja $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$ sisestused.

Poleeritud sulami kõvadus oli 1 GPa, aga üksikutel mõõtmistel oli kõvadus kuni 13 GPa (Joonis 15a). Suurem kõvadus võib olla tingitud Mg_2Si (6 GPa) või Fe-faasidest [14]. Mõõtmisi võib mõjutada ka hoopis suur pinnakaredus (mõõtmine toimub kaldpinnal) ja/või mehaaniline pinnatöötlus.

Kirjanduse põhjal amorfsete AAO katete kõvadused jäävad tavaliselt vahemikku 2 – 5,5 GPa piiridesse [23]. Antud katte keskmine tulemus oli kõrgem, 6,7 GPa (Joonis 15c), mis võib olla tingitud tükke suuruse efekti tõttu. Kirjanduse andmed on saadud Vickersi meetodil, kus mõõdeti paksemaid kui 20 μm katteid [23]. Vickersi meetodil kasutatakse suuremat teravikku ja jõudu, mistõttu nanotäkkimisel võib materjal tunduda kõvemana tükke suuruse efekti tõttu.

Elastsusmoodul oli enam vähem sarnane sulami pinnal ja anodeeritud proovil (Joonis 15b ja d). Sarnane elastsusmoodul aluse ja katte vahel on soovitud. Suure elastsusmooduli erinevuse puhul katte ja aluse vahel (alus on palju pehmem), tekivad kattes kergemini mõrad, mis vähendab katte vastupidavust ja funktsionaalsust [87-89].

Korrosioonitestides pidasid lihvitud ja klaaskuulitatud pind sarnaselt vastu (Joonis 16b ja c). Anodeerimine suurendab pinna korrosioonikindlust takistades korrodeerivate ainete juurdepääsu sulami pinnani 1 μm paksuse keerulise poorse struktuuri tõttu [21–23].

7.2 Tsirkooniumoksiidil põhinevad nanostruktuurid katted

7.2.1 Nanostruktuursete katete koostise sõltuvus sünteesi parameetritest

ALD protsessis pulsi pikkuste varieerimisega sooviti leida optimaalne pulsi pikkus, millega on võimalik AAO kihi poore täita. Antud AAO kihi pooride läbimõõt oli 10 nm (Joonis 17) ja kihi paksus oli ~1 µm (Joonised 13 ja 18). Poorid ei esine kattes vertikaalsetena, vaid kulgevad 3-mõõtmelises ruumis ebakorrapäraselt [21–23]. Seetõttu pooride täis kasvatamiseks ALD protsessis peab rakendama suhteliselt pikki pulsi aegu, et anda lähteainetele piisavalt aega pooride põhja difundeerumiseks [37–38]. Kui pulsiaeg on liiga lühike, kasvab materjali ainult poori ülemises otsas ning korgib poori ava kinni. Siledal ränil alusel pulsi pikkuse muutus ei mõjuta kasvava ZrO₂ kile paksust [34–36].

Võrreldes 'lühikeste' ja 'keskmiste' pulsiaegadega saadud katete XRF analüüsi tulemusi, näeme, et see langeb eeltoodud väidetega kokku: mõlemas kasvatuses kasvas ränile sama paks kile (vt. Tabel 7). Samas, pikema pulsi korral kasvas anodeeritud alusele 2 korda rohkem ZrO₂ kui lühemate pulsside korral. Aga kui pulsi aegu pikendati veelgi, suurenes Zr hulk ka ränil. Sellest võib järeldada, et reaktsioonid ei olnud enam iseküllastuvad ja kulgesid edasi peale monokihi teket või reaktoris hakkasid kulgema teised reaktsioonid, mis sadestasid alusele rohkem materjali. Seda võis põhjustada liiga lühike puhastus pulsi aeg, mille jooksul reaktorist ei eemaldatud täielikult lähteaine ja järgmise pulsi ajal tekkis keemiline aurufaasist sadestumine (CVD). Liiga pika vee pulsi korral võib sattuda liialt palju vett pooridesse ning puhastuse pulsi ajal ei jõua poorid täielikult tühjeneda, mistõttu järgmise tsükli ajal toimub keemiline aurufaasist sadestus, millega alustele kasvab rohkem materjali. Selle kontrollimiseks viidi läbi lisa kasvatused, kus ZrCl₄ pulsi aeg oli 'veel pikem' ja vee pulsi aega vähendati. 'Lühikeste' vee pulsside korral leidis sulami kattes küll rohkem Zr kui 'keskmiste' pulsside korral, aga rohkem Zr leidis ka ränil (Tabel 7), mis tähendab, et lisareaktsioone ALD kambris tekitab ka liiga pikk ZrCl₄ pulss.

ZrCl₄ sai esialgu valitud Zr lähtematerjaliks selle molekuli väikese suuruse pärast. Eeldati, et seetõttu difundeerub see pooridesse hästi. Kloriidid aga võivad reageerida metalloksiididega, mis söövatab kilet ja tekitab kõrvalprodukte [90]. Kloriidide ja oksiidide reageerimisel tekivad oksükloriidid [90]. Protsess võib söövitada nii ZrO₂ kilet kui ka anoodset katet. Reaktoris võivad tekkida ka hürdoksükloriidid, mis agglomereeruvad ja adsorbeeruvad kasvupinnale [90]. Pooride täitmiseks ZrO₂-ga võiks edaspidi proovida ZrCl₄ asemel ZyALDi (Zr(C₅H₅)(N(CH₃)₂)₃), Zr(NMe₂)₄ ja teisi lähteaineid [91–92].

SEM-FIB uuringutest selgus, et ka juba 'lühikeste' lähteainete pulsside kasutamisel ALD protsessis leidis ZrO_2 AAO kihi poorides (Joonis 18). Vaja on läbi viia täpsemad uuringud analüütilise läbivalgustava elektronmikroskoobiga, et näha, kas poorid on ka täielikult täidetud.

ALD protsessis temperatuuri varieerimisega prooviti kasvatada ZrO_2 tetragonaalses, võimalusel ka kuubilises faasis (Joonis 24). Katsekehade kristallilisuse sõltuvus temperatuurist on kooskõlas kirjandusega, kus alates 200°C hakkab ZrO_2 kasvama tetragonaalselt [41-42]. Kuubilist faasi esineb materjalis hästi vähe. Kuubilise ZrO_2 faasi teket AAO-s võib soodustada selle Al-ga legerimine, kui selline protsess leiaks aset AAO pinnale või selle nanopoorides [54].

ZrO_2 -kile kasvu ja kristallilisust võivad mõjutada ZrCl_4 poolt esile kutsutud söövituse protsessis tekkivad lisandid. Nimelt, sadestuste temperatuuriseerias, mis viidi läbi 'pikkade' pulssidega, tekkis räni alusele rohkem ZrO_2 materjali kui lühemate pulssidega, mis tõestab, et reaktoris ei toimunud puhas ALD protsess [90].

7.2.2 Nanostruktuursete katete kaitsevõime

Anoodse kihi ZrO_2 -ga täitmine ja katmine suurendas katte korrosioonikindlust, kui aatomkihtsadestamisel kasutati madalamaid kasvatuse temperatuure (Joonis 19a). Mida madalamat kasvatuse temperatuuri kasutati, seda paremini pidasid katted LSV testis vastu (Joonised 19b, 20). Võib arvata, et barjääri omadusi mõjutab ZrO_2 kristallilisus, mille osakaal samuti suurenes temperatuuri tõusuga (Joonis 24). Polükristalses materjalis võivad kristallitide vahelised piirpinnad suurendada materjalis korrosiooni tekitavate ainete difusiooni [93]. Amorfne kate, mis on 200°C juures kasvatatud, pakub paremat korrosioonikaitset. Ka varasemates töödes on täheldatud, et kõrgemal temperatuuril kasvatatud ZrO_2 kile on väiksema vastupidavusega korrosioonile kui madala-temperatuurine ZrO_2 [78]. Samuti võivad kõrgemal temperatuuril toimuda keemilised reaktsioonid ZrCl_4 ja oksiidide vahel, mis võib tekitada kattese lisandeid, mis võivad vähendada selle tihedust ja keemilist inertsust [90].

Eri pikkusega pulssidega kasvatatud katete korrosioonikindlus varieerus vähe (Joonis 21). Pikemate pulssidega valmistatud kattel võivad olla paremad barjääri omadused, sest poorid on rohkem täidetud, mis takistab korrosiivsete ainete jõudmist sulamini. Liiga pikkade pulsside vältel aga võisid kattes tekkida lisandid, mis vähendasid selle tihedust ning ei suurenenud ka nende katete korrosioonikindlus [90].

ALD-ga sadestatud ZrO_2 tõstis, kuid mitte tugevalt katete kõvadust ja elastsusmoodulit, võrreldes anodeerimisel saadud katte vastavate suurustega (Joonised 15, 22–23): 'lühikeste' pulsside korral oli katte keskmine kõvadus 11,1 GPa, 'pikkade' pulsside korral 8,1 GPa ja anodeeritud pinnal 6,7 5GPa. Pooride täitmine peaks suurendama materjali mehaanilist vastupidavust [44], aga 'pikkade' pulsside rakendamisel vähenes katte materjali kvaliteet ilmselt lisandite tekke tõttu. See võib seletada, miks 'pikkade' ja ka 'veel pikemate' pulssidega valmisatud katete kõvadus ja elastsusmoodul vähenesid võrreldes lühemate pulssidega kasvatatud katete vastavate suurustega.

8. Kokkuvõte

Antud töös valmistati ja uuriti uudseid nanostruktuurseid kaitsekatteid alumiiniumsulamile AA6082, mis põhinevad anodeerimise ja aatomkihtsadestus meetoditel. Sulami pinda klaaskuulitati, anodeeriti madalal temperatuuril, et saavutada õhuke kuni 1 µm paksune anoodne oksiidikiht kiht, milles esinevad 10 nm läbimõõduga poorid. Seejärel prooviti poorid täita ja katta ZrO₂-ga aatomkihtsadestusega. Lähteaineteks kasutati ZrCl₄ ja H₂O. Varieeriti lähteainete pulsi pikkusi, et anoodse oksiidikihi poorid ZrO₂ abil kas korkida või täis kasvatada. Aatomkihtsadestamisel varieeriti ka kasvutemperatuuri 200 – 350 °C vahel, et saavutada ZrO₂ tetragonaalne või kuubiline kasv. Katete korrosioonikindlust testiti lineaarse voltamperomeetria abil, kõvadus ja elastsusmoodul määrati nanotäkkimise meetodiga. Katete pindu ja fokuseeritud ioonkiirega tehtud ristlõikeid karakteriseeriti skaneeriva elektronmikroskoobiga. Sulami elemendiline koostis määrati lainedispersiivse röntgenfluorestsents spektroskoopia ning energiadispersiivse spektroskoopia meetoditega. Sulami ja kattete faasiline koostis määrati libiseva kiire röntgendifraktsioon analüüsi abil.

SEM-FIB uuringud näitasid, et anoodse alumiiniumoksiidi poorides leidis ZrO₂ juba ka lühemate ALD pulsiaegade kasutamise puhul. XRF uuringutest selgus, et pulsi liigsel pikenemisel võis toimuda hübriidne ALD-CVD protsess ja ei saadud kvaliteetset ZrO₂, näiteks võisid toimuda reaktsioonid lähteaine ja oksiidkatte vahel, mis tekitasid tsirkooniumoksiidi sisse lisandeid. Pikemate pulssidega valmistatud nanostruktuursed katted olid pehmemad kui lühemate pulssidega valmistatud kate, kuid samas olid need korrosioonikindlamad.

ZrO₂-ga täidetud ja kaetud anoodse katte korrosioonikindlus paranes võrreldes ainult anodeeritud pinnaga, kui sadestus temperatuurid olid madalad, 200–250 °C. Libiseva kiire röntgendifraktsioon analüüs selgitas, et 200 °C juures kasvatatud materjal oli amorfne, kõrgemal temperatuuridel kasvas ZrO₂ tetragonaalses faasis. Korrosioonitestides pidas amorfne kate kõige paremini vastu.

Edasistes uuringutes võiks anoodse oksiidikihi pooride täitmiseks kasutada ZrCl₄ asemel teisi lähteaineid, mis pooride täis kasvatamiseks vajalike pikkade pulsside vältel oksiididega ei reageeriks. Pooride täitumise kindlaks tegemiseks tuleks viia läbi uuringud läbivalgustava elektronmikroskoopia meetodiga. Samuti on vaja määrata eri temperatuuridel aatomkihtsadestatud ZrO₂-ga nanostruktuursete katete mehaanilised omadused.

9. Nanostructured protective coating for aluminium alloy AA6082

In this work, new nanostructured protective coatings for aluminium alloy AA6082 were prepared and investigated. These coatings were fabricated by using anodizing for pre-treatment and atomic layer deposition (ALD) to seal the pores and coat the whole surface with ZrO_2 . The precursors in the ALD process were ZrCl_4 and H_2O . Precursor pulse times were varied to cover and completely fill the pores in the anodic layer. The deposition temperature was also varied from 200 to 350 °C to deposit tetragonal or cubic ZrO_2 .

The corrosion resistance of the coatings was tested by linear sweep voltammetry, hardness and Young's modulus were determined by nanoindentation. The surfaces and made by a focused ion beam cross-sections of the coatings were characterized by scanning electron microscope. The elemental composition of the alloy was determined with wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The phases in the alloy and coatings were determined with grazing incidence X-ray diffraction.

SEM-FIB analysis revealed that the pores in the anodic alumina layer were coated with ZrO_2 even with shorter ALD pulses. XRF analysis revealed that during the long pulse time ZrCl_4 might have reacted with oxides and produced impurities to the material. Coatings deposited with longer pulse times were more resistant to corrosion but softer than coatings made with shorter pulses.

Coatings with filled pores and covered surface made by ALD at 200–250 °C were more resistant to corrosion than only anodized surface. Grazing incidence XRD measurements showed that ZrO_2 grown at 200 °C was amorphous, at higher temperatures tetragonal ZrO_2 was grown. In corrosion tests, amorphous coating performed the best.

In the future research, alternative precursors to ZrCl_4 should be used to fill the pores of the anodic alumina and transmission electron microscopy should be used to determine if the pores were filled completely. The mechanical properties of nanostructured coatings fabricated at different deposition temperatures should also be determined.

10. Viited

- [1] J.R. Davis, Alloying: Understanding the Basics. ASM International 2001 351-416.
- [2] Penta Precision Engineering Ltd, <https://www.pentaprecision.co.uk/services/aluminium-machining/6082-machining> [Kasutatud 29.30.2020]
- [3] Nedal Aluminium, ALLOY DATA SHEET EN AW-6082 [AlSi1MgMn].
<https://www.nedal.com/wp-content/uploads/2016/11/Nedal-alloy-Datasheet-EN-AW-6082.pdf>
[Kasutatud 29.03.2020]
- [4] Aalco Metals Limited, http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aluminium-Alloy_6082-T6~T651_148.ashx [Kasutatud 29.03.2020]
- [5] Sub-SNS Precision Ltd, <https://sub-cncprecision.co.uk/aluminium/> [Kasutatud 29.03.2020]
- [6] Priit Kulu, Metallioõpetus, Tallinna Tehnikaülikooli Kirjastus, Tallinn 2005.
- [7] D.T.L. Alexander, A.L. Greer, Nucleation of the Al₆(Fe,Mn)-to- α -Al-(Fe, Mn)-Si transformation in 3XXX aluminium alloys. II. Transformation in cast aluminium alloys. Philosophical Magazine 84 2004 3071-3083. <https://doi.org/10.1080/14786430410001701788>
- [8] Y. Liu, G. Huang, Y. Sun, L. Zhang, Z. Huang, J. Wang, C. Liu, Effect of Mn and Fe on the Formation of Fe- and Mn- Rich Intermetallics in Al-5Mg-Mn Alloys Solidified Under Near-Rapid Cooling. Materials 9 2016. <https://doi.org/10.3390/ma9020088>
- [9] T. Gao, K. Hu, L. Wang, B. Zhang, X. Liu, Morphological evolution and strengthening behavior of α -Al(Fe,Mn)Si in Al-6Si-2Fe-xMn alloys. Results in Physics 7 2017 1051-1054. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.040>
- [10] Ö. Sürmen, M. Tarakci, Y. Gencer, S. Zeytin, Improvemnt of Heat Treatment Application of Aluminium Forged Parts. 18th International Metallurgy & Materials Congress 2016.
<http://www1.metalurji.org.tr/immc2016/721.pdf> [Kasutatud 29.03.2020]
- [11] F. Armao, Aluminum Workshop: Achieving T6 designation for 6061. Practical Welding Today 2011. <https://www.thefabricator.com/article/aluminumwelding/achieving-t6-designation-for-6061> [Kasutatud 29.03.2020]
- [12] M. El-Shennawym Kh. Abdek-Aziz, A. A. Omar, Metallurgical and Mechanical Properties of Heat Treatable Aluminum Alloy AA6082 Weld. International Journal of Applied Engineering Research 12 2017 2832-2839.
- [13] Heat Treating of Aluminum Alloys. ASM Handbook, Volume 4: Heat Treating. ASM International 1991 841-879. DOI: 10.1361/asmhba0001205.

- [14] K. Kondoh, R. Tsuzuki, E. Yuasa, Tribological Properties of Magnesium Matrix Composites Alloys Dispersed with Mg₂Si Particles. The AZo Journal of Materials Online 2005. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3059> [Kasutatud 29.03.2020]
- [15] J.R. Davis, Corrosion. Understanding the Basics. ASM International 2000. ISBN: 0-87170-641-5
- [16] C.N. Panagopoulos, E.P. Georgiou, A.G. Gavras, Corrosion and wear of 6082 aluminum alloy. Tribology International 42 2009 886-889. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.12.002>
- [17] H. Zhan, J.M.C. Mol, F. Hannour, L. Zhuang, H. Terryn, J.H.W. de Wit, The influence of copper content on intergranular corrosion of model AlMgSi(Cu) alloys. Materials and Corrosion 59 2008. <https://doi.org/10.1002/maco.200804110>
- [18] G. Svenningsen, J.E. Lein, A. Bjorgum, J.H. Nordlien, Y.Yu, K. Nisancioglu, Effect of low copper content and heat treatment on intergranular corrosion of model AlMgSi alloys. Corrosion Science 48 2006 226-242. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.025>
- [19] W.J. Liang, P.A. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu. Corrosion Science 76 2013 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.035>
- [20] C.M. Cotell, J.A. Sprague, and F.A. Smidt. Anodizing. ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering. ASM International 1994 482-493. DOI: 10.1361/asmhba0001281
- [21] M. Merisalu, Captain Corrosion Handbook of Anodizing First Edition. Tartu 2017.
- [22] A. M. M. Jani, D. Losic, N. H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. Progress in Materials Science 58 2013 636-704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>
- [23] D.R. Gabe, Hard anodizing – What do we mean by hard? Metal Finishing 100 2002 52-58. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(02\)80936-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(02)80936-9)
- [24] J. Champaigne, Shot Peening Overview. Electronics Inc 2001. www.shotpeener.com [Kasutatud 17.04.2020]
- [25] T.E. Graedel, Corrosion Mechanisms for Aluminium Exposed to the Atmosphere. Journal of the Electrochemical Society 1366 1989.
- [26] S. Mori, F.R. Lamastra, S. Kaciulis, P. Soltani, G. Montesperelli, Low-temperature titania coatings for aluminium corrosion protection. Corrosion Engineering, Science and Technology 53 2018 44–53. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1376943>

- [27] A. Firouzi, C. Del Gaudio, F.R. Iamatra, G. Montesperelli, A. Bianco, Electrospun polymeric coatings on aluminum alloy as a straightforward approach for corrosion protection. *Journal of Applied Polymer Science* 132 2015. <https://doi.org/10.1002/app.41250>
- [28] D. Ravnkar, N. B. Dahotre, J. Grum, Laser coating of aluminum alloy EN AW 6082-T651 with TiB₂ and TiC: Microstructure and mechanical properties. *Applied Surface Science* 202 2013 914-922. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.089>
- [29] A. Algahtani, E.R.I. Mahmoud, Erosion and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidized 6082 aluminum alloy surface at low and high temperatures. *Journal of Materials Research and Technology* 8 2019 2699-2709. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.017>
- [30] L. Dubourg, D. Ursescu, F. Hlawka, A. Cornet, Laser cladding of MMC coatings on aluminium substrate: influence of composition and microstructure on mechanical properties. *Wear* 258 2005 1745-1754. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.12.010>
- [31] P. Borylo, K. Lukaszewicz, M. Szindler, J. Kubacki, K. Balin, M. Basiaga, J. Szewczenko, Structure and properties of Al₂O₃ thin films deposited by ALD process. *Vacuum* 131 2016 319-326. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.013>
- [32] P.A. Radi, G.E. Testoni, R.S. Pessoa, H.S. Maciel, L.A. Rocha, L. Vieira, Tribocorrosion behavior of TiO₂/Al₂O₃ nanolaminate, Al₂O₃ and TiO₂ thin films produced by atomic layer deposition. *Surface and Coatings Technology* 349 2018 1077-1082. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.036>
- [33] Z. Hsain, G. Zeng, N. C. Strandwitz, B.A. Krick, Wear behavior of annealed atomic layer deposited alumina. *Wear* 372 2017 139-144. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.011>
- [34] T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films. Patent US4058430A 1974. <https://patents.google.com/patent/US4058430A/en>
- [35] R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent, A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today* 14 2014 236-246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>
- [36] J. Cai, X. Han, X. Wang, X. Meng, Atomic Layer Deposition of Two-Dimensional Layered Materials: Processes, Growth Mechanisms, and Characteristics. *Matter* 2 2020 587-630. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.12.026>

- [37] J.W. Elam, D. Routkevitch, P.P. Mardilovich, S.M. George, Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition. American Chemical Society 15 2003 3507-3517. <https://doi.org/10.1021/cm0303080>
- [38] R.J. Narayan, S.P. Adiga, M.J. Pellin, L.A. Curtiss, A.J. Hryn, S. Stafslie, B. Chisholm, C.C. Shih, C.M. Shih, S.J. Lin, Y.Y. Su, C. Jin, J. Zhang, N.A. Monteiro-Riviere, J.W. Elam, Atomic layer deposition-based functionalization of materials for medical and environmental health applications. The Royal Society 368 2010 2033-2064. doi: [10.1098/rsta.2010.0011](https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0011)
- [39] M. Juppo, A. Rahtu, M. Ritala, M. Leskelä, In Situ Mass Spectrometry Study on Surface Reaction in Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ Thin Films from Trimethylaluminum and Water. Langmuir 16 2000 4034-4039. <https://doi.org/10.1021/la991183+>
- [40] A. Rahtu, M. Ritala, Reaction mechanism studies on the zirconium chloride-water atomic layer deposition process. Journal of Materials Chemistry 12 2002 1484-1489. <https://doi.org/10.1039/B109846B>
- [41] G. Scarel, S. Ferrari, S. Spiga, C. Wiemer, G. Tallarida, M. Fanciulli, Effects of growth temperature on the properties of atomic layer deposition grown ZrO₂ films. Journal of Vacuum Technology 21 2003. <https://doi.org/10.1116/1.1564032>
- [42] K. Kukli, M. Ritala, J. Aarik, T. Uustare, M. Leskelä, Influence of growth temperature on properties of zirconium dioxide films grown by atomic layer deposition. Journal of Applied Physics 92 2002. <https://doi.org/10.1063/1.1493657>
- [43] V. Sammelselg, L. Aarik, M. Merisalu, Method of preparing corrosion resistant coatings. Patent WO2014102758A1 Eesti 2012. <https://patents.google.com/patent/WO2014102758A1/en>
- [44] H.M. Piirsoo, M. Merisalu, T. Jõgiaas, V. Sammelselg, Nanostruktuursete oksiidkatete kõvaduse määramine. bakalaureusetöö 2018 Tartu Ülikool. <https://dspace.ut.ee/handle/10062/62209>
- [45] AZO Materials, Zirconia – Properties and Applications. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11082> [Kasutatud 29.03.2020]
- [46] Saint-Gobain ZirPro, Thermal Barrier Coatings. <https://www.zirpro.com/applications/zirconia-applications/thermal-barrier-coatings> [Kasutatud 29.03.2020]
- [47] X.Q Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings. Journal of the European Ceramic Society 24 2001 1-10. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)

- [48] M. Ghatee, Electrical and Mechanical Properties of Zirconia Based Cubic/Tetragonal Composite Electrolytes Prepared by Solution Coating Method. Fuel Cells 18 2018.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201700038>
- [49] G.P. Cousland, Mechanical properties of zirconia, doped and undoped yttria-stabilized cubic zirconia from first-principles. Journal of Physics and Chemistry of Solids 122 2018 51-71.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.06.003>
- [50] J. Eichler, U. Eisele, J. Rödel, Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia. Journal of the American Ceramic Society 87 2004 1401-1403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07748.x>
- [51] B. Wojtowicz, W. Pyda, A. Labuz, Monoclinic zirconia sintered bodies prepared via two-step sintering and characterisation of selected mechanical properties. Ceramics Silikaty 57 2013 185-189.
- [52] Insaco Inc. Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP).
<https://www.insaco.com/materials/zirconias/tzp> [Kasutatud 29.03.2020]
- [53] S. O. Koutayas, P. Koidis, J. R. Strub, Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. The European Journal of Esthetic Dentistry 4 2009.
- [54] G.T. Dahl, S. Döring, T. Krekeler, R. Janssen, M. Ritter, H. Weller, T. Vossmeier, Alumina-Doped Zirconia Submicro-Particles: Synthesis, Thermal Stability, and Microstructural Characterization. Material 12 2019. doi:10.3390/ma12182856
- [55] P.F. Becher, F. Rose, Toughening Mechanisms in Ceramic Systems. Materials Science and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co KGaA 2006.
<https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0124>
- [56] Superior Technical Ceramics Corp. Zirconia Toughened Alumina (ZTA).
<https://www.ceramics.net/ceramic-materials-solutions/zta> [Kasutatud 29.03.2020]
- [57] Morgan Advanced Materials, Zirconia Toughened Alumina.
<http://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/materials/alumina/zirconia-toughened-alumina/>
[Kasutatud 29.03.2020]
- [58] M. Lee, X-ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications. Appel Academic Press 2016.
- [59] Rigaku Corporation, <https://www.rigaku.com/techniques/x-ray-diffraction-xrd> [Kasutatud 29.03.2020]

- [60] M. Birkholz, Thin films analysis by X-ray scattering. Wiley-VCH 2006.
- [61] P. Brouwer, Theory of XRF. PANalytical B.V. 2010 Holland.
<https://www.chem.purdue.edu/xray/docs/Theory%20of%20XRF.pdf>
- [62] Rigaku Corporation, <https://www.rigaku.com/techniques/x-ray-fluorescence-xrf> [Kasutatud 29.03.2020]
- [63] R. Schlotz, S. Uhlig, Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF). Bruker AXS GmbH 2000 Saksamaa.
- [64] Gamry Instruments, Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement.
<https://www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/> [Kasutatud 29.03.2020]
- [65] J. Wang, Analytical Electrochemistry. Wiley 2006.
- [66] P. Munk, Fundamentals of Electroanalytical Chemistry. Wiley, 2001.
- [67] J.X.J. Zhang, K. Hoshino, Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition), Electrical transducers: Electrochemical sensors and semiconductor molecular sensors. 2019.
- [68] Gamry Instruments, Potentiodynamic and Cyclic Polarization Scans.
<https://www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/potentiodynamic-cyclic-polarization/> [Kasutatud 29.03.2020]
- [69] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science. Springer 2010 New York. DOI 10.1007/978-1-4419-0455-3
- [70] Keysight Technologies, Continuous Stiffness Measurement (CSM) Option. 2014.
- [71] M. L. B. Palacio, B. Bhushan, Depth-sensing indentation of nanomaterials and nanostructures. Materials Characterization 78 2013 1-20.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.01.009>
- [72] W. C. Oliver, G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. Journal of Materials Research 19 2004 3-20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
- [73] J. Mencik, Uncertainties and Errors in Nanoindentation. Nanoindentation in Materials Science. InTech 2012. <http://dx.doi.org/10.5772/50002>
- [74] Y.V. Milman, A.A. Golubenko, S.N. Dub, Indentation size effect in nanohardness. Acta Materialia 59 2011 7480-7487. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.027>

- [75] J.I. Goldstein, Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Springer 2003 New York.
- [76] J.A. Chandler, X-ray microanalysis in the electron microscope. Amsterdam 1977.
- [77] Metal Finishings Ltd, <https://metalfinishingsltd.co.uk/articles/best-anodising-alloy/> [Kasutatud 21.04.2020]
- [78] E. Aaviksoo, Aatomkihtsade statud tsirkooniumdioksiidil põhinevad funktsionaalsed katted meditsiinilisele titaanile. magistritöö Tartu 2017.
- [79] G. Wang, F. Men, C. Ding, P.K. chu, X. Liu, Microstructure, bioactivity and osteoblast behavior of monoclinic zirconia coating with nanostructures surface. Acta Biomaterialia 6 2010 990-1000. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.09.021>
- [80] H. Mändar, T. Vajakas. AXES - a software toolbox in powder diffraction. Newsletter of the International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction 20 1998 31-32.
- [81] A.K. Mukhopadhyay, A.K. Sharma, Influence of Fe-bearing particles and nature of electrolyte on the hard anodizing behaviour of AA 7075 extrusion products. Surface and Coatings Technology 92 1997 212-220. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00102-3)
- [82] Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-134/> [Kasutatud 22.04.2020]
- [83] T. Kajitani, M. Kubouchi, S. Kikuchi, K. Hayashi, T. Ueno, Y. Miyazaki, K. Yubuta, High-Performance p-type Magnesium Silicon Thermoelectrics. Journal of Electronic Materials 42 2013 1855-1863.
- [84] P. Orozco-Gonzalez, M. Casro-Roman, J. Lopez-Cuevas, A. Hernandez-Rodriguez, R. Muniz-Valdez, S. Luna-Alvarez, C. Ortiz-Cuellar, Effect of iron addition on the crystal structure of the α -AlFeMnSi phase formed in the quaternary Al-Fe-Mn-Si system. Revista De Metalurgia 47 2011 453-461. DOI: [10.3989/revmetalm.1068](https://doi.org/10.3989/revmetalm.1068)
- [85] Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-2574/> [Kasutatud 22.04.2020]
- [86] Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-1565/> [Kasutatud 22.04.2020]
- [87] L.B. Freund, S. Suresh, Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge University Press 2004 lk 288. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511754715>

- [88] X. Huang, H. Kasem, H.F. Shang, T.M. Shao, I. Etsion, Experimental study of a potential weakening effect in spheres with thin hard coatings. *Wear* 296 2012 590-597.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.08.018>
- [89] X. Huang, I. Etsion, T. Shao, Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN and TiAlN coating systems. *Wear* 338 2015 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.05.016>
- [90] N. Pinna, M. Knez, Atomic Layer Deposition of Nanostructures Materials. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA 2012 lk 245.
- [91] J. Niinistö, K. Kukli, M. Kariniemi, M. Ritala, M. Leskelä, N. Blasco, A. Pinchart, C. Lachaud, N. Laaroussi, Z. Wang, C. Dussarrat, Novel mixed alkylamido-cyclopentadienyl precursors for ALD of ZrO₂ thin films. *Journal of Materials Chemistry* 43 2008.
<https://doi.org/10.1039/B810922B>
- [92] D.M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, R.G. Gordon, Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors. *Chemistry of Materials* 14 2002 4350-4358. <https://doi.org/10.1021/cm020357x>
- [93] R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, T. Salo, J. Aromaa, O. Forsen, Atomic layer deposited thin films for corrosion protection. *Journal de Physique* 9 1999.
<https://doi.org/10.1051/jp4:1999862>

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Helle-Mai Piirsoo,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Nanostruktuurne kaitsekate alumiiniumsulamile AA6082“, mille juhendajad on MSc Mairo Merisalu, PhD Taivo Jõgiaas ja prof. Väino Sammelselg, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Helle-Mai Piirsoo
29.05.2020